



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE

INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

**STUDIUM SORPCE NABITÝCH ORGANICKÝCH
SLOUČENIN NA HUMINOVÝCH KYSELINÁCH**

SORPTION OF CHARGED ORGANIC COMPOUNDS ON HUMIC ACIDS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Tomáš Krist

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Vojtěch Enev, Ph.D.

BRNO 2019

Zadání bakalářské práce

Číslo práce: FCH-BAK1462/2018 Akademický rok: 2018/19
Ústav: Ústav fyzikální a spotřební chemie
Student: **Tomáš Krist**
Studijní program: Chemie a chemické technologie
Studijní obor: Spotřební chemie
Vedoucí práce: **Ing. Vojtěch Enev, Ph.D.**

Název bakalářské práce:

Studium sorpce nabitých organických sloučenin na huminových kyselinách

Zadání bakalářské práce:

Studium sorpčních vlastností huminových kyselin.

Provést literární rešerši na zadané téma.

Provést sorpční experimenty s methylenovou modří a rhodaminem G6.

Fyzikálně–chemická charakterizace použité huminové kyseliny.

Termín odevzdání bakalářské práce: 24.5.2019:

Bakalářská práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu. Toto zadání je součástí bakalářské práce.

Tomáš Krist
student(ka)

Ing. Vojtěch Enev, Ph.D.
vedoucí práce

prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc.
vedoucí ústavu

V Brně dne 31.1.2019

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

ABSTRAKT

Cílem bakalářské práce bylo studium sorpčních vlastností a fyzikálně-chemická charakterizace huminových kyselin před a po adsorpci. Byly provedeny sorpční experimenty na methylenové modři a rhodaminu 6G. Adsorpční izotermy byly získány pomocí UV/Vis spektrometrie. K vyhodnocení experimentálních dat byla využita Langmuirova izoterma. Standard HK izolované z leonarditu byl charakterizován pomocí elementární a termogravimetrické analýzy, dále pak za použití infračervené spektrometrie s Fourierovou transformací, analyzátoru povrchu částic a v neposlední řadě i potenciometrickou titrací.

ABSTRACT

Bachelor thesis deals with a sorption properties and physical-chemical characterization of humic acids before and after the adsorption. Sorption experiments with a methylene blue and a rhodamin 6G were performed. Adsorption isotherms were obtain via UV/VIS spectrometry. The Langmuir isotherm was used to evaluate the experimental data. Standard of humic acid isolated from Leonardite was characterized by an elemental and thermogravimetric analysis, by a Fourier-transform infrared spectroscopy, a surface area analysis and also by a potentiometric titration.

KLÍČOVÁ SLOVA

Sorpce, huminové kyseliny, methylenová modř, rhodamin 6G, leonardit

KEYWORDS

Sorption, humic acids, methylen blue, rhodamine 6G, leonardite

KRIST, Tomáš. Studium sorpce nabitých organických sloučenin na huminových kyselinách. Brno, 2019. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav fyzikální a spotřební chemie. Vedoucí práce Vojtěch Enev.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že tato bakalářská práce byla vypracována samostatně, a že všechny použité literární zdroje jsou správně a úplně citovány. Tato práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické Vysokého učení technického v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího bakalářské práce a děkana FCH VUT.

.....
Tomáš Krist

Tímto bych velmi rád poděkoval mému vedoucímu Ing. Vojtěchu Enevovi, Ph.D., za jeho velmi cenné rady, veškerou pomoc a především čas, který mi věnoval. Dále patří velké poděkování mé rodině, bez které bych ani neměl možnost psát poděkování do této absolventské práce, za jejich nekonečnou podporu.

1	Úvod.....	6
2	TEORETICKÁ ČÁST	7
2.1	Vznik uhlí	7
2.1.1	Biochemická fáze.....	7
2.1.2	Geochemická fáze.....	7
2.2	Složení uhlí.....	7
2.3	Huminové látky	9
2.3.1	Rozdělení huminových látek	9
2.3.2	Vznik huminových látek.....	10
2.3.3	Molekulární struktura	12
2.3.4	Vazebné možnosti.....	15
2.3.5	Využití huminových látek.....	16
2.4	Sorbenty.....	18
2.4.1	Langmuirova adsorpční izoterma	18
2.4.2	Freundlichova adsorpční izoterma.....	19
2.5	Současný stav řešené problematiky.....	20
2.5.1	Sorpce organických barviv	20
2.5.2	Sorpce pesticidů.....	21
3	Experimentální část.....	23
3.1	Použité chemikálie	23
3.2	Použité přístroje.....	23
3.3	Kalibrační křivky.....	23
3.4	Sorpční experiment.....	24
3.5	FTIR spektrometrie	26
3.6	Elementární analýza	26
3.7	Stanovení měrného povrchu částic	26
3.8	Stanovení celkové, karboxylátové a fenolické kyselosti standardu HK	26
4	výsledky a diskuze	27
4.1	Sorpční kinetika.....	27
4.2	Elementární analýza, kyselost a specifický povrch.....	28
4.3	Strukturní analýza.....	29
5	Závěr.....	32
6	Reference.....	33
7	Seznam symbolů a zkratk.....	40
7.1	Seznam symbolů.....	40
7.2	Seznam zkratk.....	40
8	Přílohy	41

1 ÚVOD

Huminové látky jsou po desetiletí předmětem intenzivního vědeckého výzkumu, který vychází z jejich výhodně využitelných chemických a fyzikálních vlastností. Vznikají degradací biologického materiálu a dle původu, naleziště a doby odběru se můžou strukturně lišit. Přesná struktura huminových látek je stále nejasná, avšak se předpokládá, že to jsou aromatické polycyklické sloučeniny, obsahující různé funkční skupiny, převážně karboxylové a fenolové. Právě tyto kyselé kladně nabitě skupiny jsou zodpovědné za schopnost huminových látek vázat bazické záporně nabitě organické látky. Tato schopnost je využitelná například při odstraňování organických barviv z odpadních vod, kdy barviva často odolávají světlu, teplu i oxidačním činidlům a je složité je levně a účinně degradovat. Výhoda studie sorpce zrovna na organických barvivech, jakožto zástupce kladně nabitě organické sloučeniny, je jednoduché stanovení sorbovaného množství huminovou kyselinou pomocí UV/Vis spektrometrie. Toho bylo využito i v této práci, kdy se stanovovala změna v koncentraci barviva před a po sorpci na vzorku huminové kyseliny.

Jako vhodný sorpční materiál byla v této bakalářské práci využita HK izolovaná z leonarditu. Leonardit je kaustobiolit nacházející se ve vyšších vrstvách zemské kůry, který je charakterizován nižší mírou prouhelnatění a vyšším stupněm oxidace, než je tomu u mladého hnědého uhlí jako je např. lignit. Rovněž je na tomto místě nutné poznamenat, že pro vysoký obsah vlhkosti jsou tyto kaustobiolity nevhodné pro energetické využití v tepelných elektrárnách. Proto je vhodnější se pokusit nalézt uplatnění těchto materiálů v jiných odvětvích lidské činnosti, ať už se jedná o environmentální či zemědělské použití. Vysoká čistota leonarditu a vysoký obsah huminových látek je zapříčiněná vhodným umístěním ložisek mezi vrstvy jílu, které zabránily ostatním minerálům a nečistotám proniknout do struktury Leonarditu [1; 2]. Tato vlastnost předurčuje leonarditu použití jako vhodný standard huminových látek pro výzkumnou činnost.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Vznik uhlí

Uhlí má organický původ. Vznikalo v oblastech mírného pásu, a to z rostlinných zbytků uložených ve vodních tocích, jezerech, mořských zálivech a lagunách. Postupně vznikaly bažiny, které v některých geologických obdobích pokrývala další vegetace [3]. Hnědé uhlí se nejvíce tvořilo v třetihorách, kdy atmosférické a geologické podmínky byly nejpriznivější. Vznik uhlí probíhá ve dvou fázích, a to biochemickou a geochemickou [3].

2.1.1 Biochemická fáze

Nejprve dochází k hromadění rostlinného materiálu a později k jeho rozkladu. Odumřelé části rostlin podléhají rozkladným procesům, a to za přímé účasti mikroorganismů, aerobních a anaerobních bakterií, hub, mikro a makro edafonu a rovněž i za působení vody, nerostných příměsí a plynů. Plynnými produkty rozkladu jsou především metan, amoniak, sulfan a oxid uhličitý. Zbytek tvoří tekuté nebo tuhé látky, které jsou poměrně bohaté na vodík. Aby vznikalo uhlí, musí proběhnout proces rašelinění. K rašelinění dochází z části nebo úplně v subakvatickém prostředí, tedy v místech s omezeným přístupem vzduchu, a musí dojít k ochraně nekromasy před úplným rozkladem kombinací faktorů biologických, chemických a geologických [3].

Biologická ochrana spočívá v tvorbě látek jedovatých pro mikroorganismy, chemická ochrana probíhá v podobě ztráty vody dehydratací koloidů, která způsobí smrt rozkladných mikroorganismů. Základem geochemické ochrany je omezení přístupu vzdušného kyslíku, např. zalitím vodou nebo překrytím nánosem sedimentů [3]. Pokud se zamezí existenci rozkladných mikroorganismů, zastaví se rozkladné procesy a tím i biochemická fáze. Dojde k tomu tehdy, když se rozložená a sedimenty překrytá ústrojná hmota dostane hlouběji pod zemský povrch. Dlouhodobým působením zejména tlaku a teploty dochází k dalším chemickým reakcím, jimiž se organická hmota dále nerozkládá, nýbrž proměňuje. Rašelinění střídá prouhelňování a začíná geochemická fáze [3].

2.1.2 Geochemická fáze

Prouhelňování lze definovat jako složitý geochemický proces vytvářející z vrstev rašeliny a sapropelu hnědouhelnou, černouhelnou nebo antracitovou sloj [3]. Nejdůležitějšími faktory jsou teplota a tlak, význam časového faktoru je menší [3].

Vliv teploty je dán tím, že její vzrůst mění chemickou a strukturní stavbu organické hmoty. Tlak je významným faktorem, který výrazně ovlivňuje objem plynné fáze a tím i intenzitu reakcí probíhajících při prouhelňování. Vliv času vyplývá z empirického poznání, že více prouhelňované uhlí se vyskytuje až na výjimky jen ve starších geologických formacích [3].

2.2 Složení uhlí

Z obecného hlediska jsou základní složkou uhelné hmoty hořlaviny, popeloviny a voda [4].

Voda je v uhlí vázaná různě. Kromě volné vody rozlišujeme vodu fyzikálně (kapilární) a chemicky (konstituční) vázanou na hořlavinu a vodu vázanou na popeloviny (hydrátovou). Obsah vody v uhelné hmotě kolísá od 1 do 60 % dle stupně prouhelňování [4].

Popeloviny jsou látky původně vzniklé z anorganických složek výchozího odumřelého rostlinného materiálu, dále z minerálních látek mechanicky přimíšených, vnesených, naplavených nebo během procesu uhelnatění infiltrovaných do uhelné hmoty z okolí [4].

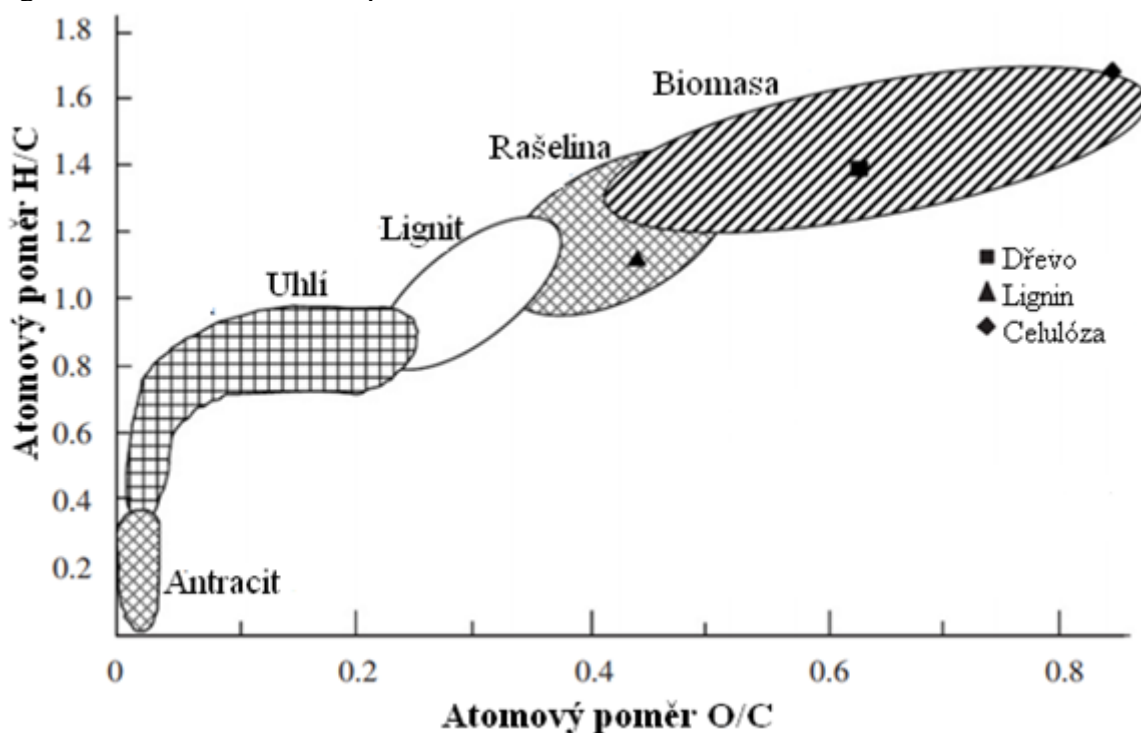
Ve vzorcích hnědého i černého uhlí byly nalezeny minerály: kaolinit, muskovit, křemen, pyrit, kalcit a sádrovec. Minerální látky hnědých uhlí jsou zčásti chemicky vázány na huminové kyseliny [4].

Hnědá uhlí obsahují hlavně jílové minerály a pyrit. Popeloviny málopopelnatých hnědých uhlí obsahují 20 až 60 % CaO, jehož větší podíl je vázán v podobě humátu vápenatého. Dále jsou přítomny i humáty železa a hliníku [4].

Hořlaviny tvoří uhlí, vodík, kyslík, síra a dusík. Jejich zastoupení v uhlí se mění dle jejich prouhelnění. Obsah uhlíku stoupá z okolo 55 hm. % v rašelině na více než 92 hm. % v antracitu, zatímco množství vodíku klesá z 10 hm. % na 3 hm. % a kyslíku z 35 hm. % na 2 hm. %. Změny v množství síry a dusíku vlivem prouhelnění nejsou významné vzhledem k jejich zastoupení [5]. Prvkové složení vyjádřené v hmotnostních procentech je z hlediska pochopení stavby organické hmoty nevýstižné a zavádějící [6].

Atomový podíl aromatických atomů uhlíku k celkovému počtu organického uhlíku je 0,5 u lignitu a narůstá až přes 0,95 u antracitu [5].

S postupným prouhelněním se snižuje atomový poměr H/C. Trend lze pozorovat na Obrázek 1, kde je zobrazena závislost atomového poměru H/C na atomovém poměru O/C pro organickou hmotu odlišného původu.



Obrázek 1: Van Krevelenův diagram [7]

Síra, nacházející se v hořlavině, je vázána většinou v sirných heterocyklech, jakými jsou thiofeny, benzothiofeny apod. V hořlavině připadá jeden atom síry na 100 až 300 atomů uhlíku. Až 90 % organické síry je obsaženo ve strukturách $-SH$, $-SR$ a $-S-S-$ [6].

Kyslík se vyskytuje v periferních částech systému ve funkčních skupinách hydroxylových, karboxylových, karbonylových a methoxylových. S rostoucím prouhelněním mizí nejdříve methoxylové, potom karboxylové a následně potom i karbonylové a hydroxylové skupiny [6].

2.3 Huminové látky

Huminové kyseliny jsou nejrozšířenějšími organickými sloučeninami, které vznikly rozkladem organické hmoty rostlinného nebo živočišného původu a syntetickou činností mikroorganismů, čemuž se říká humifikace. Zdrojem huminových kyselin pro průmyslové využití jsou kaustobiolity – rašeliny, lignit, zoxidovaná hnědá uhlí, tzv. oxyhumolity [8]. Množství huminových látek v přírodních matricích kolísá od stopových množství (písky a jíly), přes jednotky procent (3 % v běžných zeminách) až k desítkám procent (3–10 % v hnědém uhlí). Mimořádně vysoký obsah vykazuje lignit, rašelina a oxyhumolit, a to až 85 % [9].

2.3.1 Rozdělení huminových látek

Huminové látky můžeme, dle chemických a fyzikálněchemických vlastností, dělit na humusové kyseliny (huminové kyseliny, fulvokyseliny, humatomelanové kyseliny), huminy a humusové uhlí [10]. Všechny jsou si strukturně podobné, liší se však molekulovou hmotností, obsahem funkčních skupin, kyselostí, komplexačními schopnostmi a rozpustností v některých rozpouštědlech. Z hlediska rozpustnosti ve vodě jsou významné pouze huminové kyseliny, jelikož huminy a humusové uhlí jsou ve vodě prakticky nerozpustné [10].

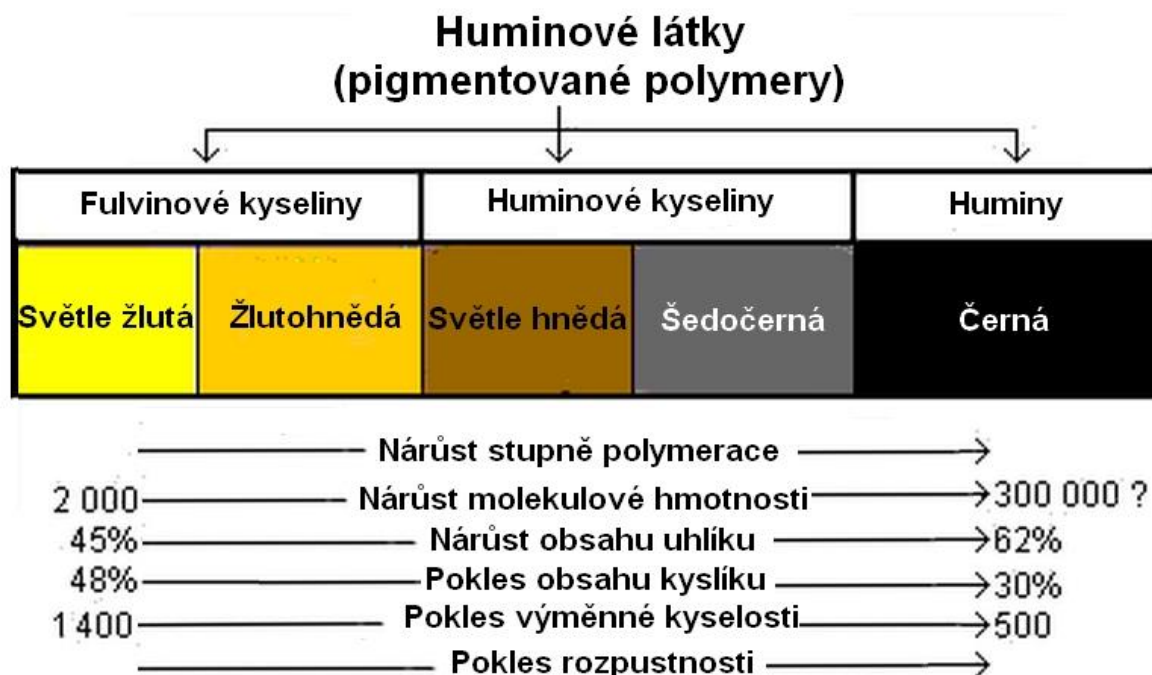
Nejčastější rozdělení je dle rozpustnosti huminových látek za acidobazických podmínek, a to na huminové kyseliny, fulvinové kyseliny a huminy [11].

Huminové kyseliny – jsou rozpustné za alkalických podmínek, ale za kyselých podmínek se srážejí ($\text{pH} < 2$), přičemž se v roztoku koagulují a jsou velmi málo rozpustné ve vodě. Je možné je vyextrahovat alkalickým loužením z vhodné přírodní matrice a následným okyselením výluhu [11; 12].

Fulvinové kyseliny – jsou rozpustné za jakýchkoliv acidobazických podmínek, tedy v celé škále pH . Díky této vlastnosti převládá výskyt fulvokyselin v přírodních vodách [10; 11].

Huminy – nejsou rozpustné ani v kyselých ani v bazických roztocích. Nelze je tedy připravit ani mnohonásobnou bazickou extrakcí. Jsou mnohem kondenzovanější a silněji dehydrované než huminové kyseliny [9].

Zmíněné frakce se neliší jen acidobazickou rozpustností, ale i velikostí, reaktivitou a barvou. Fulvinové kyseliny jsou žluté až žlutohnědé, huminové kyseliny jsou tmavě hnědé až šedočerné a huminy jsou černé. Ostatní trendy jsou popsány na Obrázek 2.



Obrázek 2: Dělení huminových látek [13]

2.3.2 Vznik huminových látek

Bylo představeno několik způsobů vzniku huminových látek, avšak doposud není znám přesný mechanismus. Nejdiskutovanější způsoby geneze byly sepsány Stevensonem v roce 1994 a jsou jimi teorie ligninová, polyfenolová a kondenzační.

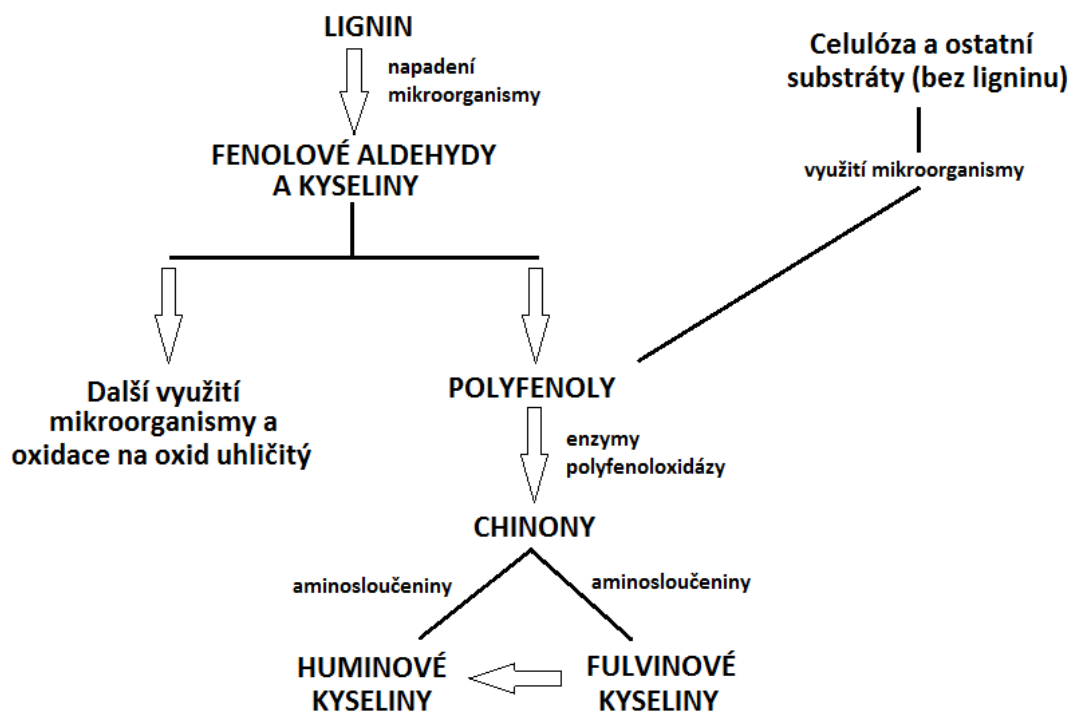
Ligninová teorie

Teorie předpokládá, že jediným prekurzorem huminových látek je lignin, kutin nebo melanin pocházející z rostlinných zbytků [10]. Lignin je rozložen půdními mikroorganismy a podléhá různým změnám, při kterých dochází k odštěpení methoxylové ($-OCH_3$) skupiny, vzniku hydrochinonů, a oxidací alifatických částí molekuly ke vzniku karboxylových skupin ($COOH$). Hydrochinon se dále může oxidovat na p-benzochinon, který podléhá kondenzačním reakcím s aminosloučeninami a NH_3 , které vznikly rozkladem organických látek bohatých na dusík činností mikroorganismů [14]. Tímto procesem jako první vznikají vysokomolekulární huminy, které další oxidací tvoří huminové kyseliny a nakonec fulvinové kyseliny. Pokud degradační proces pokračuje, jsou huminové látky pomalu rozloženy až na oxid uhličitý a vodu [10]. Modifikovaný lignin obsahuje nižší množství uhlíku a vyšší množství kyslíku oproti původnímu ligninu [14].

Polyfenolová teorie

Podle této teorie jsou základními stavebními jednotkami huminových látek polyfenoly, které pochází z ligninu nebo byly syntetizovány mikroorganismy. Nejdříve dochází k rozkladu rostlinných polymerů na monomerní strukturní jednotky. Poté, co se přeruší vazba mezi ligninem a celulózą během rozkladu rostlinných zbytků, jsou postranní řetězce oxidovány a demetylovány a tvoří se polyfenoly, které jsou enzymaticky transformovány na chinony.

Chinony poté reagují s látkami obsahující dusík a polymerují za vzniku huminových látek se zvyšující se komplexností. Nejdříve by vznikaly fulvinové kyseliny, poté huminové kyseliny a nakonec huminy [14].



Obrázek 3: Polyfenolová teorie [14]

Kondenzace sacharidů s aminy

Vznik huminových látek je založen na neenzymatické kondenzaci redukujícího sacharidu s aminosloučeninami, které jsou vedlejšími produkty mikrobiálního metabolismu a následnou polymerizací [14].

Prvním krokem je kondenzace aminoskupiny aminokyseliny s aldehydickou skupinou sacharidu, při které vzniká Schiffova báze a N-substituovaný glykosylamin. Poté postupným přeskupováním a reakcemi dochází k fragmentaci, odštěpení vody a k tvorbě tříuhlíkatých aldehydů a ketonů (např. acetal, glyceraldehyd, dyhydroxyaceton, ...). Všechny tyto sloučeniny jsou vysoce reaktivní a ihned polymerují v přítomnosti aminosloučenin na hnědě zabarvený produkt podobný huminovým látkám [14].

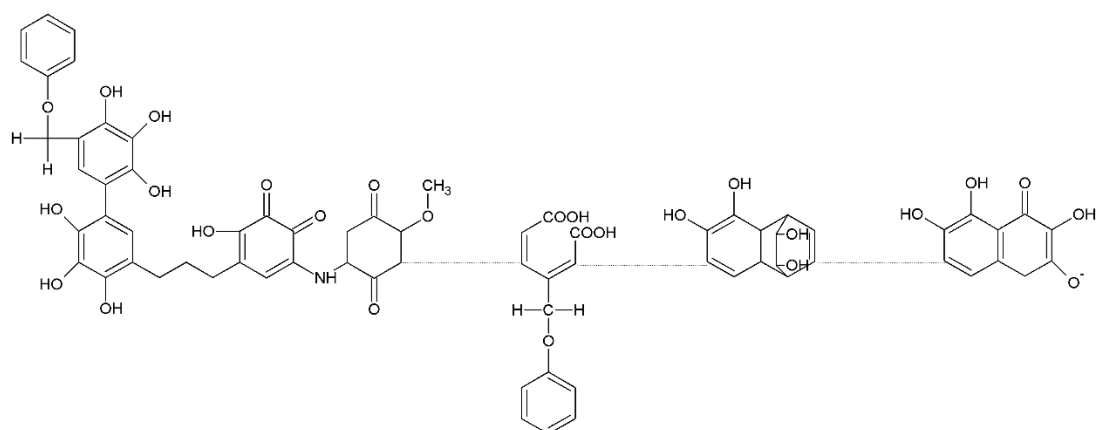
Podle této teorie do tvorby huminových látek nemusí být zakomponována činnost mikroorganismů a mohou vznikat čistě chemicky, s výjimkou tvorby cukrů z uhlíkatých látek a aminokyselin z proteinů. Ačkoliv jsou reaktanty produktem mikroorganismů, kondenzační reakce jsou pomalejší při běžných půdních teplotách. Tato teorie by se uplatnila spíše pro půdy s nižším obsahem ligninu a v půdách s výraznými a častými změnami prostředí jako jsou například sucho, mokro, mráz atd. [14]

2.3.3 Molekulární struktura

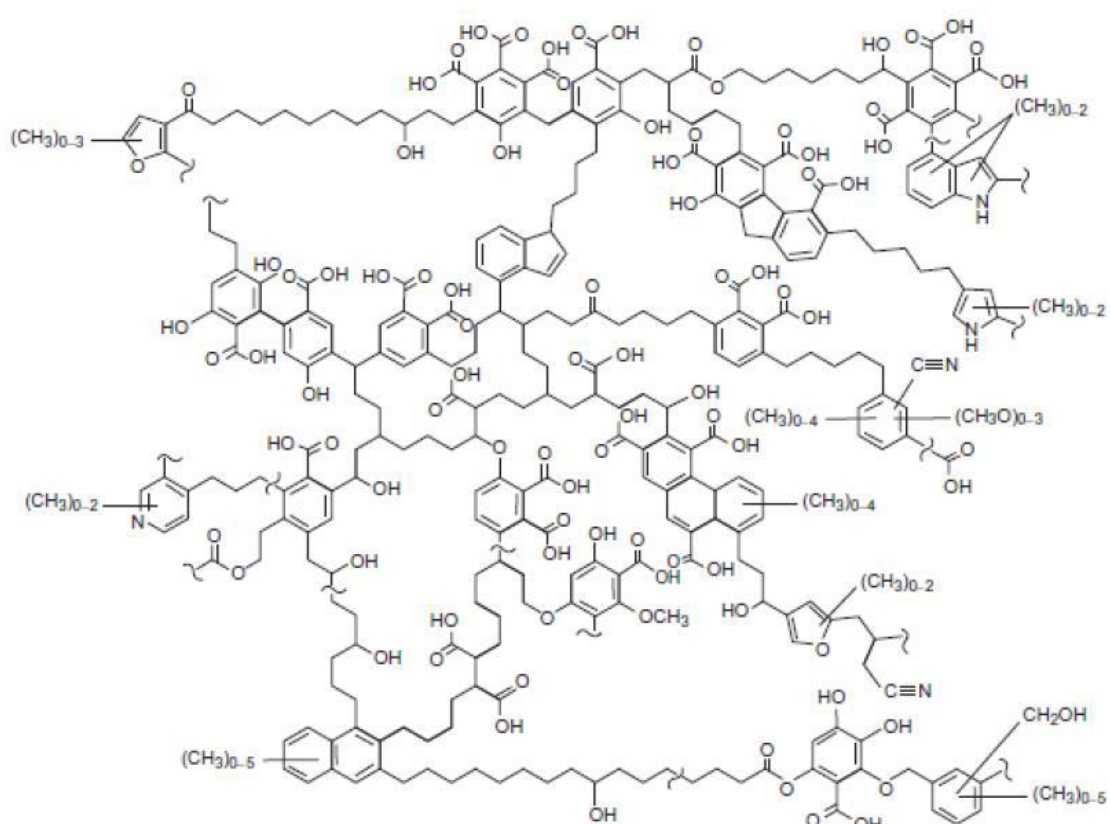
Struktura huminových látek je velmi složitá a již desítky let se její studií zabývá mnoho vědeckých týmů. Poznáním struktury (molekulová hmotnost, tvar, velikost) lze odhadnout reaktivnost, rozpustnost a jiné fyzikálně-chemické vlastnosti látky. S rozvojem moderních analytických metod se rozšířily i možnosti zkoumání a v současnosti existují dva pohledy na strukturu huminových látek, a to původní pohled jako na makromolekuly s lineární strukturou či v dnešní době více diskutovaný, jako na supramolekulární agregáty relativně malých heterogenních molekul stabilizovaných disperzními hydrofobními interakcemi [15].

Pomocí různých metod autoři (Stevenson, Swift, Clapp, Wershaw a Aiken, atd.) určili různé molekulové hmotnosti huminových látek. Značný rozdíl v molekulové hmotnosti je dán vysokou heterogenitou huminových látek a rovněž způsobem stabilizace jejich struktury. Je však patrné, že odchylky ve stanovení musely souviset i se špatně zvolenou metodou stanovení. Ignorace faktu, že semiempirické metody nejsou vhodné pro polydisperzní systémy, kvůli různým difúzním koeficientům a sedimentačním konstantám pro různé velikosti částic, vedla v 50.–70. letech k velkým rozdílům ve stanovení molekulových hmotností difúzní metodou nebo měřením sedimentační rychlosti. Publikované studie v této době poukazovaly na rozsah molekulové hmotnosti v rozmezí 25 000 až více než 200 000 Daltonů (Da). Objevila se snaha snížit polydisperzitu huminových látek, což se podařilo frakcionací huminových kyselin užitím ultrafiltrace a gelové permeační chromatografie. Získané frakce sice byly více homogenní než nefrakcionovaný roztok, avšak nešlo ho považovat za monodisperzní. Výsledná molekulová hmotnost se pohybovala v rozmezí 2 600–1 360 000 Da [16].

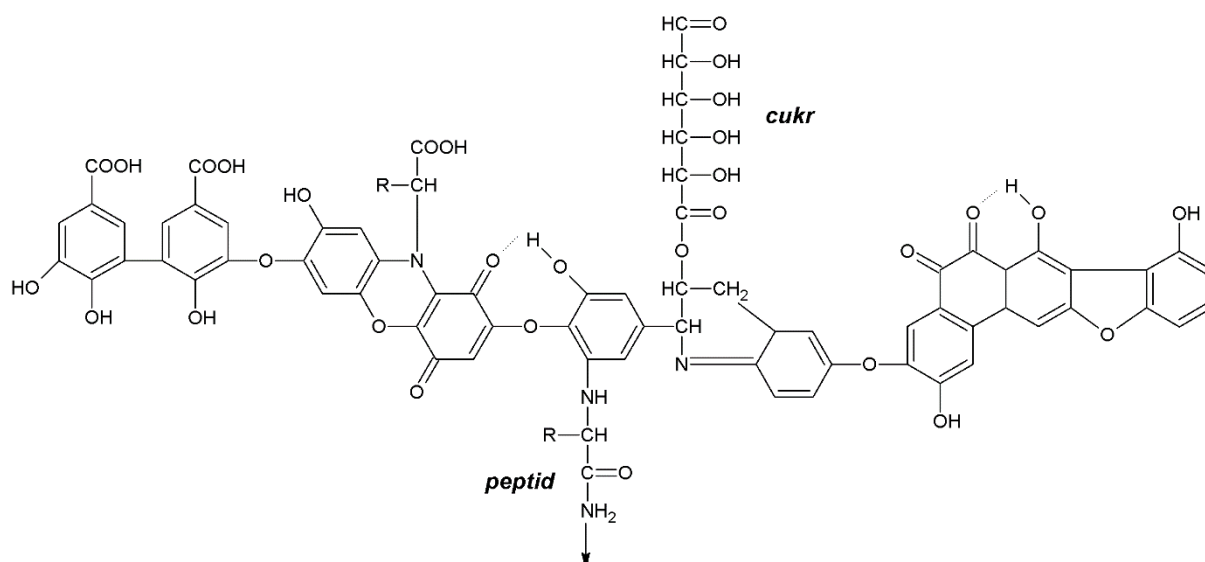
Dlouhou dobu byl jako nejpravděpodobnější model přijímán první zmíněný, tzv. polymerní model, ze kterého vychází mnoho historických strukturních modelů (např. modely dle Flaiga, Stevensona a Schultena a Schnitzera). První představa o tvaru huminových látek byla jako o rigidní globulární molekule, později jim byl přisuzován pružnější elipsoidní tvar a posléze konformace „random coil“ (náhodné svinutí). Další experimenty prokázaly, že huminové látky nejsou pouze jednou molekulou, ale spíše shluk molekul různého původu, a jejich tvar závisí na koncentraci huminových látek, pH a iontové síle rozpouštědla [17]. V kyselém prostředí, při vysoké koncentraci a iontové síle byl předpokládán klubkovitý tvar a v neutrálním (či mírně alkalickém) prostředí, při nízké iontové síle a koncentraci zaujímá lineární tvar. [18].



Obrázek 4: Struktura podle Flaiga [19]



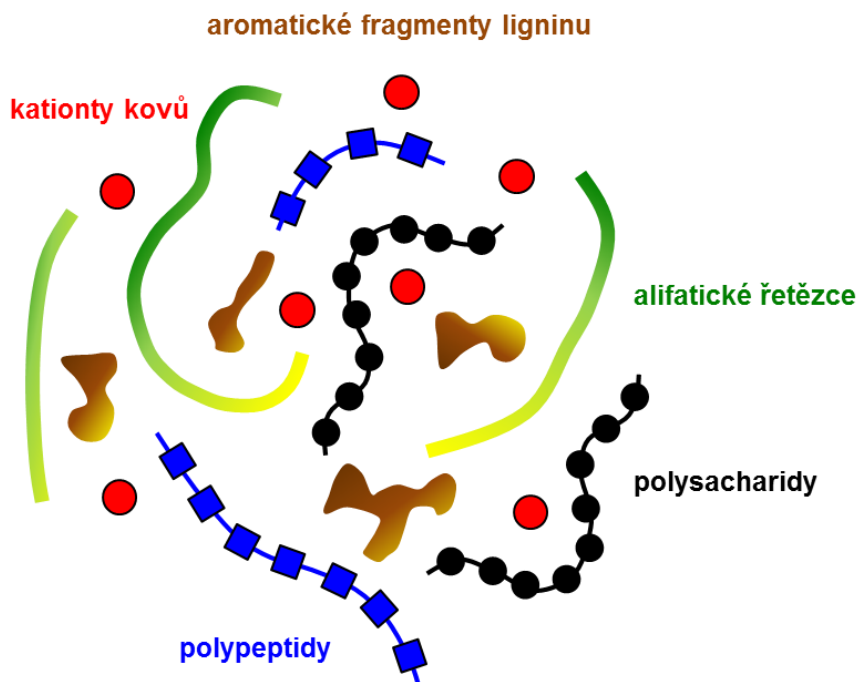
Obrázek 5: 2D struktura dle Schnitzera a Schultena [20]



Obrázek 6: Struktura podle Stevensona [21]

S příchodem moderních analytických metod (SEC, C-NMR, MS, ...) se změnil i pohled na možnou strukturu. Piccolo a kol. (1996a, b) pomocí metody SEC popsal reverzibilní posun absorpce při 280 nm z oblasti vysoké molekulové velikosti k nízké, po snížení pH z 9,2 na 2 přidáním organické kyseliny před elucí v pufru. Příčinu posunu přisoudil tomu, že huminové látky se při neutrálním nebo alkalickém pH chovají jako supramolekulární celky tvořené relativně malými heterogenními molekulami, které nejsou drženy pohromadě pomocí kovalentních vazeb jako v případě polymerního modelu, ale slabými disperzními hydrofobními silami (π - π vazby, van der Waalsovy síly, CH- π vazby). Toto zjištění vyvolalo kritickou odezvu od zastánců polymerního modelu, přesto byla tato hypotéza potvrzena i jinými vědeckými týmy (Varga et al., 2000; Wershaw, 1999, Simpson et al., 2000; ...) [16; 17].

Studie předložená týmem okolo Simpsona uvažovala o huminových látkách jako o supramolekulových agregátech tvořené množstvím nízkomolekulárních (< 2 000 Da) fragmentů jako jsou alifatické kyseliny, ethery, estery a alkoholy, aromatické sloučeniny fragmentované z ligninu, polysacharidy a polypeptidy, poutané k sobě výše zmíněnými silami, kdy proces agregace je iniciován kovovým kationtem [22].



Obrázek 7: Supramolekulární struktura dle Simpsona [22]

2.3.4 Vazebné možnosti

Huminové látky vzhledem k jejich strukturní rozmanitosti obsahují množství funkčních skupin, které jim propůjčují jejich unikátní chemické vlastnosti.

Iontová vazba

Tento typ vychází z působení elektrostatických sil mezi některými funkčními skupinami a ionty vyskytující se v roztoku. Vznik této vazby nastává například interakcí huminových látek s alkalickými kovy či amoniakem [12].

Kovalentní vazba

Tuto vazbu s huminovými látkami tvoří převážně těžké kovy a polyaromatické polutanty, a to v důsledku přítomnosti karboxylových a fenolických funkčních skupin. Afinita karboxylových skupin k iontům těžkých kovů se zvyšuje v přítomnosti dalších funkčních skupin obsahujících kyslík nacházejících se v o-poloze vzhledem k příslušné karboxylové skupině. V takovém případě vznikají komplexy s vysokými hodnotami konstanty stability [19].

Koordinační vazba:

Z hlediska vázání těžkých kovů a jejich imobilizace představuje nejdůležitější typ vazby vazba koordinační. Na jejím vzniku se podílejí zejména karboxylové, fenolické funkční skupiny, kdy jejich zastoupení v huminových látkách je značně ovlivněno hodnotou pH a mírou disociace. Ve slabě kyselém prostředí koordinační vazbu tvoří hlavně karboxylové skupiny a při vzrůstu pH nad 7 ji tvoří i fenolické skupiny. Stabilita komplexů se vzrůstajícím

pH stoupá, a to zejména u iontů tvořících silné karboxylát-fenolické komplexy (např. Cu^+) [12].

Van der Waalsovy interakce

Jsou typem velmi slabých nevazebných sil ($2\text{--}4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), ke kterým dochází vzájemným působením dočasných dipólů vzniklých náhodným pohybem atomů a molekul ve struktuře. Vazba se ve velké míře uplatňuje při adsorpci nepolárních látek na huminové látky. Jejich další uplatnění je možné i při interakci půdní organické hmoty s vysokomolekulárními proteiny a sacharidy [23].

Vodíkové můstky

Přítomností funkčních skupin jako jsou amidová, laktamová a nitrilová, lze předpokládat výskyt vodíkových můstků. Tyto interakce jsou slabé (okolo $2\text{--}4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), avšak se mohou význačně podílet na vazebných schopnostech. Vodíková vazba má význam i při tvorbě interakcí při adsorpci organických molekul na huminové látky [12; 23].

Vodní a kationtové můstky

K tvorbě vodního můstku dochází interakcí mezi záporně nabitou nebo polární molekulou a kationtovou sloučeninou přes solvatační vrstvu molekul vod,



kde $\text{M}^+(\text{H}_2\text{O})$ je hydratovaný výměnný kationt a A je aniontová nebo polární funkční skupina v příslušné organické molekule [23].

Kationtovými můstky dochází k tvorbě interakce mezi jíly a organickou hmotou přes kationtovou můstkovou molekulu (např. kationt kovu). Tímto dochází například k tvorbě můstku mezi bivalentním a monovalentním kationtem montmorillonitu přes Ca^{2+} kationt [24].

Hydrofobní interakce

Tento typ interakce vzniká při kontaktu nepolárních (např. alkylových) skupin vzájemným působením částic a jejich prostředí. Tyto interakce mohou vycházet např. z působení van der Waalsových sil nebo přesunu π elektronů. Hydrofobní interakce jsou nejčastější předpokládanou vazebnou interakcí huminových látek s hydrofobními a alifatickými kontaminanty, také je součástí sorpčních procesů neiontových organických sloučenin na huminové látky [12; 23].

2.3.5 Využití huminových látek

Huminové látky jsou jakožto unikátní materiál hojně využívány v různých oblastech lidské činnosti. Z počátku byly používány v energetickém průmyslu jako součást uhelných paliv, avšak s pokrokem výzkumu a vrůstající tendencí omezovat spalování uhlí se huminové látky začaly více uplatňovat v dalších oblastech jako je zemědělství, průmysl, ochrana životního prostředí či lékařství.

Využití v zemědělství

Velké množství huminových látek je použito v zemědělství, jelikož významně ovlivňují fyzikální, chemické a biologické vlastnosti půdy. Bylo prokázáno, že huminové látky zlepšují strukturu půdy, protože shlukují částice půdy a zapříčiňují jejich agregaci. Půda má potom drobtovitou strukturu, což má výrazný vliv na zadržování vody a živin v půdě a na výměnu plynů mezi atmosférou a půdou. Huminové látky jsou také vydatným zdrojem minerálních (N, P, S) a organických látek. Právě tyto látky jsou použity jako zdroj energie při biologických procesech probíhajících v půdě [25]. Dále jsou schopny vázat nerozpustné kovové ionty, oxidy a hydroxidy a pomalu je uvolňovat, čehož rostliny aktivně využívají [26]. Zabraňují erozi půdy a půdním trhlinám zvýšením schopnosti kombinovat biokoloidy [27].

Huminové látky se přidávají do hnojiv jako aditivum ve formě solí jako humát vápenatý aplikovaný přímo na listy nebo humát amonný [28]. Efekt huminových látek na vlastnosti půdy závisí na jejich koncentraci. Nízké koncentrace (do 1000 mg/L) jsou prospěšné pro růst rostliny, zlepšují příjem živin a hormonální efektivitu. Při koncentracích nad 1000 mg/L lze pozorovat značný růst kořene a dochází k výraznému nárůstu množství živin (N, P, K, Ca, Mg, Fe, Zn) v listech a ve stonku, avšak na úkor úbytku některých jiných živin [27].

Průmyslové využití

S huminovými látkami je možné se setkat ve stavebnictví, kde se používá jako aditivum do cementu napomáhající usazování betonu, dále v kožedělnictví při přípravě kůže a v keramickém průmyslu jako aditivum zvyšující mechanickou odolnost nevypálené keramiky a zlepšující její odlévání. Své postavení získaly i jako přírodní pigment např. jako složka vodorozpustných barev na nábytek nebo k barvení papíru, textilií a plastů. Rovněž jako změkčovadlo při výrobě Nylonu 6 a PVC nebo při výrobě papíru. Huminové látky se používají jako iontoměniče, jako zdroj syntetického uhlíku a při extrakci uranu z rudy [28].

Ochrana životního prostředí

Huminové látky mohou interagovat se širokou škálou polutantů. Pro ochranu životního prostředí je významná jejich schopnost tvořit nerozpustné komplexy s kovy, včetně radionuklidů, s jejich oxidy a hydroxidy [28], a také sorpce či jiné interakce s organickými hydrofobními látkami, pesticidy, detergenty či barvivy [29]. Huminové látky, převážně huminová kyselina, se jeví jako vhodná látka pro detoxikaci látek kontaminujících životní prostředí [26].

Aplikace v biomedicině a lékařství

Huminové látky se hojně využívají také v medicíně a veterinářství. Z hlediska rozšíření a historie je nejvýznamnější aplikací huminových látek balneoterapie a hydroterapie [30]. Jejich medicínské uplatnění umocňují antivirové, chelační a protizánětlivé schopnosti a podpora aktivity estrogenu. Některé studie dokonce popisují fulvinové kyseliny jako látky chránící před vznikem rakoviny či pozastavující její průběh. Jejich další rozvoj však ohrožuje fakt, že mohou působit mutagenně a poškozovat DNA [28].

2.4 Sorbenty

Při charakterizaci sorpčních procesů nazýváme látku v pevné fázi, na které dochází k sorpci, sorbentem, rozpuštěné látky v roztoku, které by mohly sorbovat, sorptivy, a složky, které se kumulují na nebo uvnitř látky jako sorbáty [31]. Sorpce je komplexní proces, při kterém dochází k adsorpci (vázáni na povrch sorbentu na fázovém rozhraní), absorpci (vázáni do vnitřních pórů a celého objemu) nebo i jinému vázání adsorbátu (chemická reakce, iontová výměna, aj.) [32]. Opačný proces sorpce se nazývá desorpce [31].

Podle druhu působících mezimolekulárních sil se rozlišují dva typy sorpce:

Fyzikální adsorpce – k ní dochází vlivem slabých vazebných sil (van der Waalsovy). Van der Waalsovy síly mají dlouhý dosah, ale jsou slabé. [33]

Chemisorpce – při ní se sorbát uchytlí na povrchu sorbentu pomocí chemické (většinou kovalentní) vazby. Vzdálenost mezi povrchem a atomem sorbátu je kratší než u fyzikální sorpce a může dojít k rozpadu molekuly.

Další rozdíly mezi nimi jsou popsány v Tabulka 1.

Tabulka 1: Vlastnosti fyzikální sorpce a chemisorpce

	fyzikální adsorpce	chemisorpce
působící síly	fyzikální síly (relativně slabé)	sdílení elektronů mezi adsorbovanou molekulou a povrchem
specifičnost	nespecifická	specifická
adsorpční teplo	–20 až –40 kJ	–40 až –400 KJ
počet vrstev	adsorpce ve více vrstvách	adsorpce v jedné vrstvě
adsorbované množství	pod T_c značné, s teplotou klesá, nad T_c malé	proti fyzikální adsorpci malé zvláště při nízkých T , rychle roste s T
rychlost	velká	při nižších T pomalá, rychlost stoupá exponenciálně s T
reverzibilita	adsorbovaný plyn se snadno odstraňuje	odstranění adsorbovaného plynu je obtížnější

Sorpční procesy hrají důležitou roli v mnoha odvětvích přírodních věd jako je heterogenní katalýza, materiálové vědy, mikroelektronika, ekologie, separace směsí, čištění vzduchu vod, elektrochemie, chromatografie apod. [34]

2.4.1 Langmuirova adsorpční izoterma

Aby platila Langmuirova izoterma, je třeba předpokládat, že se sorbát váže na povrch sorbentu pouze v jedné vrstvě, pravděpodobnost adsorpce je stejná na všech místech povrchu,

a že adsorbované molekuly se navzájem neovlivňují [35]. Zároveň se sorpcí jako opačný děj působí desorpce a mezi nimi dochází k dynamické rovnováze. Rychlost změny pokrytí povrchu $d\theta \cdot dt^{-1}$ při sorpci kapalné fáze na povrch pevné fáze je úměrná koncentraci roztoku c a množství volných center $N \cdot (1 - \theta)$, kde N je celkové množství center, pro rychlost sorpce (2) s rychlostní konstantou k_a a desorpce (3) s rychlostí konstantou k_d platí [33; 35]:

$$\frac{d\theta}{dt} = k_a \cdot c \cdot N \cdot (1 - \theta) \quad (2)$$

$$\frac{d\theta}{dt} = -k_d \cdot N \cdot \theta \quad (3)$$

Při ustálení rovnováhy, kdy rychlost sorpce je úměrná rychlosti desorpce, postupně získáme tvar Langmuirovy izotermy:

$$\theta = \frac{q}{q_{\max}} = \frac{K_L \cdot c}{1 + K_L \cdot c} \quad (4)$$

kde K_L představuje podíl rychlostní konstanty adsorpce a desorpce, a značí množství adsorbované látky, která se vyjadřuje v gramech, respektive v molech na gram sorbentu ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$, $\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$) a q_{\max} vyjadřující množství látky potřebné pro úplné pokrytí povrchu monovrstvou. Pro určení parametrů K_L a q_{\max} se izoterma linearizuje. Výsledný lineární tvar může mít různé podoby, například:

$$\frac{c}{q_e} = \frac{1}{K_L \cdot q_{\max}} + \frac{c}{q_{\max}} \quad (5)$$

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{\max}} + \frac{1}{K_L \cdot q_{\max} \cdot c} \quad (6)$$

Z odvození lze předpokládat, že Langmuirova rovnice je vhodná pro chemisorpci nebo pro fyzikální adsorpci, při níž se na povrchu vytváří pouze monovrstva. Odchytky rovnice od skutečného průběhu izotermy mohou být způsobeny vzájemným ovlivňováním adsorbovaných molekul a nestejnorodostí povrchu adsorbentu [33; 35].

2.4.2 Freundlichova adsorpční izoterma

Doposud je nejpoužívanější a nejstarší adsorpční izotermou. Dokážeme ní popsat i adsorpci na energeticky nehomogenním povrchu, ovšem nemá oproti Langmuirovy izotermě limitu. Svým tvarem připomíná parabolu [35]. Rovnice byla sestavena čistě empiricky a je formulována:

$$\theta = q = K_F \cdot c^{1/n}, \quad (7)$$

kde hodnota konstanty K_F klesá s rostoucí teplotou a n je parametr definující tvar izotermy. Jeho hodnota je vždy vyšší než 1 a s rostoucí teplotou se blíží jedné. Pro snadnější zpracování experimentálních dat je výhodné převést Freundlichovu izotermu do lineárního tvaru [35]:

$$\ln q = \ln k + \frac{1}{n} \ln c \quad (8)$$

2.5 Současný stav řešené problematiky

Na sorpční vlastností huminových látek existuje mnoho studií. Výzkum byl směřován nejen k sorpcím na huminové kyseliny, ale i na huminové kyseliny na různých nosičích (Fe_3O_4), směsi (HK-zeolit, iron humate) nebo na látky obsahující jejich vysoké množství (oxyhumolit, rašelina).

2.5.1 Sorpce organických barviv

V mnoha člancích je popsána sorpce organických barviv na HK. Lze z nich vyvodit, že adsorpci zajišťují funkční skupiny, v případě kladně nabitých barviv se jedná o negativně nabitě funkční skupiny (karboxylové, fenolové). Množství adsorbované látky závisí na mnoha podmínkách jako je teplota, pH, iontová síla, množství HK či přítomnost elektrolytu.

Byla zkoumána interakce mezi bazickou kladně nabitou toluidinovou modří a HK v závislosti na pH porovnáním změn v absorpčním spektru. S rostoucím pH roste i počet disociovaných skupin schopných se vázat s barvivem. Výrazný vliv iontové síly, kdy zvýšení koncentrace soli snižuje množství elektrostatických sil a tím negativně ovlivní adsorpci, a pH prokázal, že sorpční proces můžeme považovat za fyzikální adsorpci řízenou elektrostatickými silami [36].

Zanini a spol. sledovali schopnost HK vázat oxazin v závislosti na pH a koncentraci elektrolytu. Potvrdilo se, že růst vaznosti je spojen s růstem pH a se snižující se koncentrací elektrolytu, kdy vliv elektrolytu je významnější (pH má větší vliv při menších koncentracích elektrolytu). Při pH 4 bylo množství adsorbovaného barviva nejvyšší (20–40 % a při pH 10 3–16 % v závislosti na koncentraci elektrolytu) a proto usoudili, že neexistuje žádná korelace mezi množstvím negativních skupin a vazností barviva na HK. Předpokládá se výraznější zapojení hydrofobních vazeb a neelektrostatických sil spolu s reakcemi negativních skupin [37].

Adsorpce kyselého barviva acid red 3R na vločkovanou HK byla pozorována z hlediska kontaktního času, množství HK a iontové síly roztoku. Kontaktní čas byl měřen pro 25 ml roztoku barviva o koncentraci 120 mg/L a 30 mg HK při pH 2, za těchto podmínek probíhala sorpce prvních 30 minut velmi rychle a postupně se její doba prodlužovala. Důvodem je velký specifický povrch, kdy dochází zpočátku k jeho rychlému obsazení, což můžeme považovat za fyzikální adsorpci. Zatímco na zbylý povrch se v důsledku odpuzivých sil mezi adsorbovanými molekulami na povrchu a v roztoku obtížněji vážně. Dále byla prokázána jasná spojitost mezi účinností odstranění barviva a množstvím HK, jelikož s množstvím se zvyšuje i počet aktivních míst pro adsorpci. Účinnost adsorpce barviva se s iontovou silou snižuje [38].

Fernandes a spol. ve svém experimentu zjistili, že s rostoucí teplotou rostlo i množství methylenové modří navázané na částičky rašeliny. V průběhu docházelo nejdříve k adsorpci barviva na vnější povrch částic rašeliny, po jejím nasycení difundovalo přes póry do vnitřního povrchu. Reakce byla endotermní a jednalo se o chemickou adsorpci [39].

Podobný sorpční experiment s methylenovou modří jako Fernandes a spol., ovšem s HK izolovanou z rašeliny různými metodami (SPE, DBE), provedl i Ning a spol., kteří došli k závěru, že pH nijak výrazně neovlivňuje průběh sorpce. Při zadaných podmínkách

vykazovala sorpce vyšší rychlost první tři hodiny a poté se snižovala, přesto většina procesu proběhla v prvních čtyřech hodinách [40].

Studie zabývající se adsorpcí methylenové modři na Fe_3O_4 nanočástičky potažené HK došla k závěru, že adsorbované množství barviva je vyšší v případě HK- Fe_3O_4 nanočástic než u nanočástic Fe_3O_4 i než u neupravené HK. To naznačuje, že HK dodává aktivní centra, na která se váže barvivo a zároveň HK- Fe_3O_4 obsahuje výrazně více kyslíku a dusíku než neupravená HK. Při nižším pH pozorovali slabší adsorpci, což je způsobeno protonací kyselých funkčních skupin. Za bazických podmínek je HK považována za hydrofilnější, tím pádem docházelo k průniku vody do vnitřní struktury HK a k rozšíření aktivních míst [41].

Oxyhumolit, což je materiál s vysokým obsahem HK (v této studii 69 hm. %), jehož vaznost s různými barvivý (bazické i kyselé) byla vyhodnocena jako minimálně rovnocenná s ostatními sorbenty vhodnými pro odstraňování barviv. Množství sorbovaného barviva nezáviselo na jeho acidobazickém charakteru. Bylo zjištěno, že sorpce vzroste, pokud se použije surfaktant s opačným nábojem, než je náboj barviva. Vliv pH na sorpci bazických barviv nebyl významný, avšak sorpce kyselého barviva s rostoucím pH klesá [42].

Iron humate je organominerální sorbent vznikající srážením HK s vhodnou sloučeninou obsahující kov. Byl podroben výzkumu z hlediska jeho vaznosti s bazickými barvivý v přítomnosti různých surfaktantů. Prokázalo se, že kationtové a neiontové surfaktanty měly pouze malý vliv na sorpci, zato menší koncentrace aniontového surfaktantu (tedy s opačným nábojem, než má barvivo) významně ovlivnila sorpci bazického barviva. Při vyšších koncentracích se projevilo negativní ovlivnění sorpce, pravděpodobně z důvodu vzniku micel, které rozpouštěly barvivo a zabraňovaly tím jejich sorpci na povrch HK [42].

Objevila se i studie zabývající se sorpci bazických barviv (methylenová modř, rhodamin B) na HK imobilizovanou na biopolymerní membráně. Kladně nabitá barviva elektrostaticky interagovala se záporně nabitou membránou. Množství adsorbovaného barviva se zvyšovalo se zvyšující se počáteční koncentrací barviva a s rostoucí teplotou, protože rostla pravděpodobnost srážek mezi molekulami barviva. Naopak se adsorpce snižovala s rostoucím množstvím adsorbentu, protože se tím snižovala i adsorpční hustota. Maximální adsorpce methylenové modři probíhala při pH 9, rhodaminu B při pH 7 a proces byl považován za fyzikální adsorpci [43].

2.5.2 Sorpce pesticidů

Pesticidy jsou biologicky aktivní látky syntetické, přírodní nebo mikrobiální povahy používající se k hubení plevelů a škůdců. Tyto látky negativně ovlivňují životní prostředí a hledají se způsoby jejich likvidace, případně jejich imobilizace v různých přírodních ekosystémech.

Při interakci HK s určitými pesticidy (atrazin, simazin, paraquat, diquat) se zjistilo metodou FTIR, že dochází ke vzniku různých typů vazeb, jako je iontová vazba, mezi protonovaným dusíkem herbicidu a COOH a OH skupinou HK, vodíkové vazby mezi jejich funkčními skupinami a π - π vazby [44].

Výskyt dusíku v herbicidu měl vliv i při adsorpci metribuzinu na HK. Zvětšení intenzity C=O a C-N pásu v infračervených spektrech prokázaly, že karboxylové a hydroxylové skupiny interagovaly s dusíkem za vzniku amidů a aminů [45].

Další studie zkoumala HK modifikovanou polystyrenem, což mělo za výsledek snížení polaritu vlivem snížení obsahu karboxylových a fenolických OH skupin a tím zvýšení obsahu aromatických uhlíků. U neupravené HK nemohly hydrofobní molekuly pesticidu účinně konkurovat polárním molekulám vody, jelikož se vázaly na polární karboxylové a fenolové skupiny HK a vytvářely vodní film, který snižoval efektivitu adsorpce pesticidu. Snížení množství polárních funkčních skupin HK zabránilo tvorbě tohoto filmu na povrchu a tím se zvýšila efektivita adsorpce [46].

Vliv pH a iontové síly byl zkoumán při adsorpci pesticidů (paraquat a MCPA) na HK. Kladně nabitý paraquat interagoval s kyselými skupinami HK kationt výměnným mechanismem a vaznost tedy závisela na stupni ionizace kyselých skupin. Z toho vyplývá, že se zvyšujícím se pH a se snižující se iontovou silou roztoku rostlo množství adsorbovaného pesticidu. Naopak aniontová povaha druhého barviva a její velmi nízké schopnosti interagovat s HK potvrzuje důležitost elektrostatických sil při adsorpci pesticidů. Avšak při nízkém pH převažovaly vazby neelektrostatické (van der Waalsovy síly a vodíkové vazby), kdy kyselé skupiny HK byly neionizované [47].

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Použité chemikálie

- standard huminové kyseliny (Leonardite IHSS – 1S104H);
- Methylenová modř, výrobce Sigma Aldrich;
- Rhodamin 6G, výrobce Sigma Aldrich;
- ultra čistá voda (Mili-Q)
- kyselina dusičná 65 hm.%, výrobce Lach-Ner, s.r.o. Neratovice.

3.2 Použité přístroje

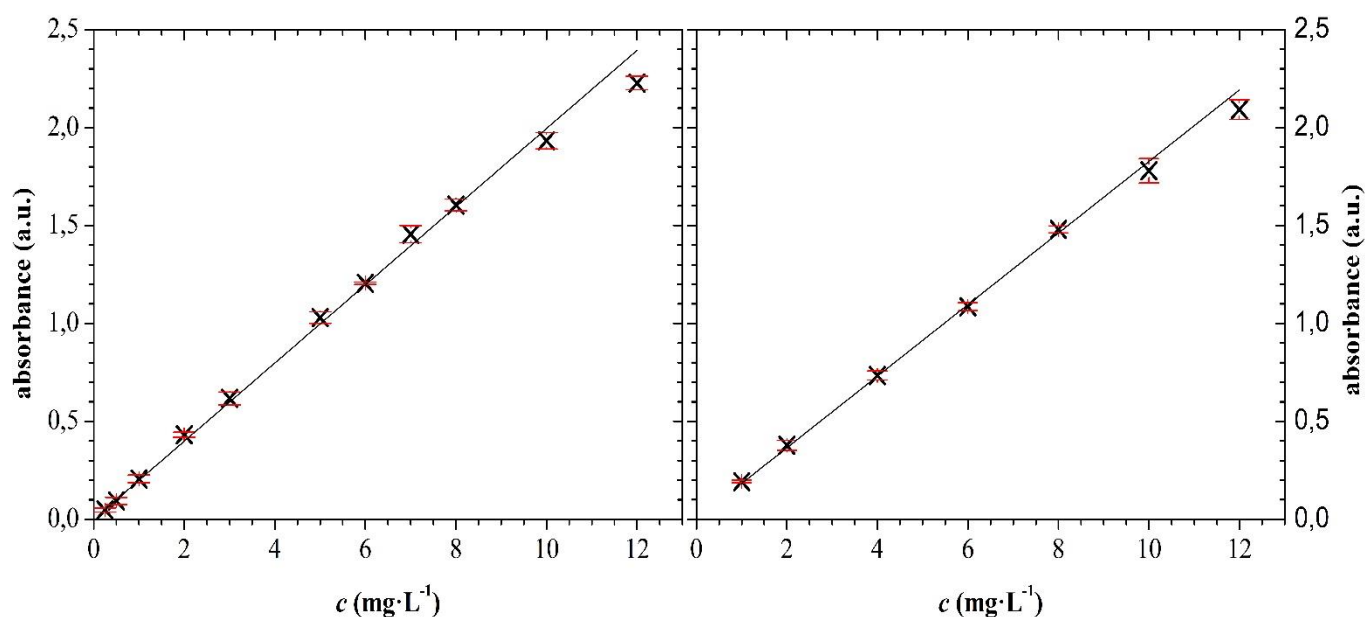
- Hitachi U3900H – UV-VIS spektrometrie;
- Nicolet iS50, Thermo Fisher Scientific, Inc – FTIR spektrometrie;
- TGA Q5000 TA Instruments – termická analýza;
- NOVA 2200 – Analyzátor povrchu částic;
- CHNS/O EuroVector EA3000 – elementární analyzátor;
- Metrohm Titrando – automatický titrátor.

3.3 Kalibrační křivky

Nejprve byly připraveny kalibrační roztoky o koncentracích dle Tabulka 2. Bylo naváženo potřebné množství barviva, byla kvantitativně převedena do odměrné baňky a doplněné ultra čistou vodou po rysku. Byla změřena absorpční spektra (Obrázek 8) a odečteny hodnoty absorbancí v maximech absorpčních píků (vlnová délka: MM – 664 nm, R6G – 526 nm). Měření bylo provedeno třikrát a byla sestrojena kalibrační křivka pro MM a R6G (Obrázek 8).

Tabulka 2: Koncentrace kalibračních roztoků

Koncentrace MM $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	Koncentrace R6G $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$
0,25	1
0,5	2
1	4
2	6
3	8
5	10
6	12
7	
8	
10	
12	



Obrázek 8: Kalibrační křivky, vlevo pro MM, vpravo pro R6G

3.4 Sorpční experiment

Při prvním sorpčním experimentu bylo naváženo 300 mg leonarditu do plastových zkumavek a připraven roztok MM a R6G o koncentraci $250 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, tyto hodnoty vzešly z přechozích pokusů, které byly v této bakalářské práci použity k optimalizaci sorpčních experimentů. Do každé zkumavky bylo přidáno 10 ml roztoku barviva a ponecháno třepat na třepačce po dobu, uvedenou v Tabulka 3.

Po určené době třepání bylo odebráno okolo 4 ml vzorku, který přefiltrován přes stříkačkový filtr s velikostí pórů $0,45 \mu\text{m}$. Vzorky byly zředěny a byla změřena absorbance při vlnové délce 664 nm pro methylenovou modř a při 526 nm pro rhodamin 6G. Byla vypočtena zbytková koncentrace a adsorbované množství barviva na jeden gram leonarditu. Tento postup byl proveden ve třech opakováních.

Tabulka 3: Doba, po kterou byly vzorky třepány

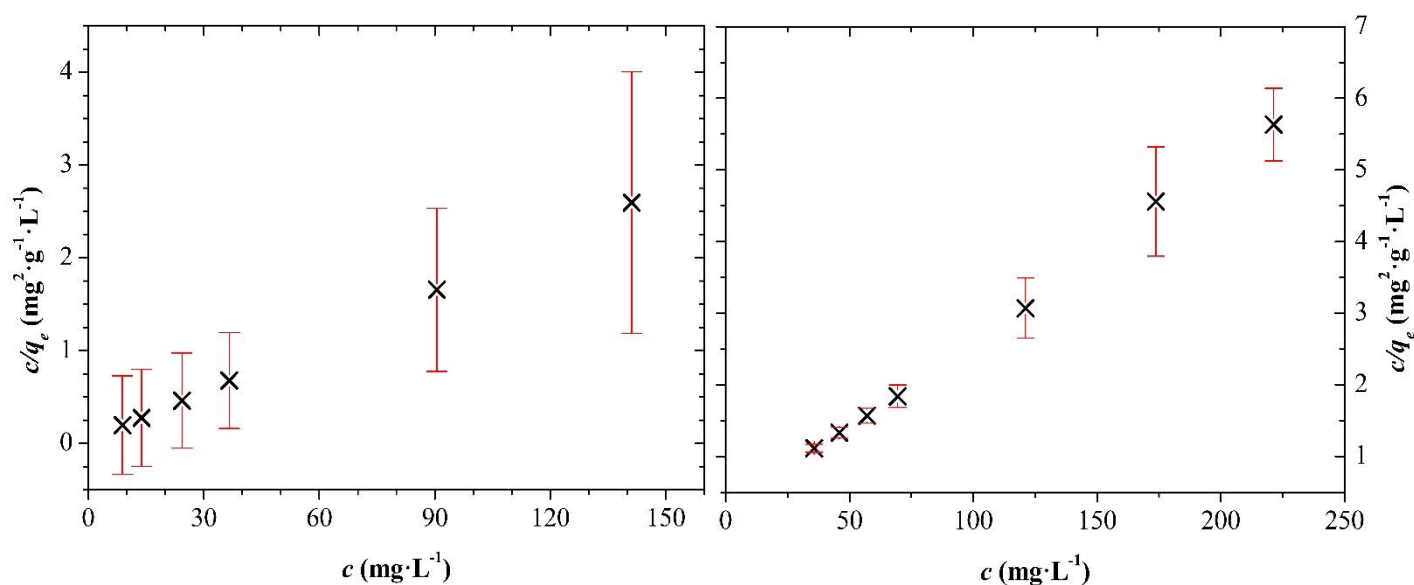
Methylenová modř	Rhodamin 6G
čas (h)	
1	3
2	6
3	9
4	10,5
5	12
6	18
7	24
8	36
24	48

Při druhém sorpčním experimentu bylo naváženo 20 mg HK do skleněných zkumavek a přidáno 10 ml roztoku barviva o koncentraci uvedeném v Tabulka 4, okyseleno na pH ~ 5 65% kyselinou dusičnou a ponecháno třepat 75 minut. Po uplynulé době se postupovalo totožně jak při prvním experimentu. Postup byl třikrát zopakován.

Tabulka 4: Koncentrace barviva v roztoku, použitých v experimentu

Methylenová modř	Rhodamin 6G
$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	
100	100
115	115
130	130
145	145
200	200
250	250
	300

Langmuirova izoterma byla získána její linearizací (5), kdy byla vynesena závislost podílu zbytkové koncentrace barviva v roztoku a sorbovaného množství barviva na zbytkové koncentraci (Obrázek 9). Lineární regresí byly určeny konstanty K_L a q_{\max} .



Obrázek 9: Linearizace Langmuirovy izotermy pro MM vlevo a R6G vpravo

3.5 FTIR spektrometrie

K identifikaci funkčních skupin a strukturních jednotek vzorku byla použita infračervená spektrometrie s Fourierovou transformací (FTIR) a její metoda difúzního odrazu (DRIFT – *Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy*).

V třecí misce bylo rozetřeno 200 mg vyžíhaného KBr, bylo přidáno 1–2 mg práškového vzorku HK a výsledná směs byla homogenizována. Difúzně-reflexní FTIR spektra HK byla měřena na spektrometru Nicolet iS50 v rozmezí vlnočtů $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ se spektrálním rozlišením 4 cm^{-1} a s celkovým počtem akumulovaných scanů 1024.

3.6 Elementární analýza

Elementární složení vzorku standardu HK bylo zjištěno pomocí CHNS/O EA3000 analyzátoru. Kalibrace byla provedena standardní látkou *p-aminobenzen-sulfoamid*. Navážené vzorky byly spáleny v atmosféře kyslíku při pracovní teplotě reaktoru $980\text{ }^{\circ}\text{C}$. Vyhodnocení, sestávající se ze tří opakování, bylo realizováno pomocí programu *Callidus™ 5.1*.

Vzorek HK byl také termogravimetricky analyzován z důvodu stanovení nespalitelného podílu a vzdušné vlhkosti a k dopočítání obsahu kyslíku ve vzorku standardu HK. Navážka $\sim 5\text{ mg}$ HK byla spálena z laboratorní teploty na teplotu $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ v atmosféře vzduchu s průtokem $50\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ s krokem zvyšování teploty $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Ze získaných dat byl určen obsah nespalitelného podílu (popel a celková vlhkost HK).

3.7 Stanovení měrného povrchu částic

Povrch částic vzorku HK byl analyzován pomocí analyzátoru povrchu částic a velikosti pórů Nova 2200. Povrch vzorku byl ponechán odplynit po dobu 150 hodin při teplotě $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, po vyčištění byl vzorek vložen do lázně o teplotě $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ do ustálení teploty. Poté se nechal povrch sytit malým množstvím adsorbovaného plynu (dusík) o teplotě $-195,8\text{ }^{\circ}\text{C}$, který postupně obsazoval povrch částic HK. Pomocí teorie B.E.T. (Brunauer, Emmett a Teller) bylo zjištěno množství molekul plynu potřebných k pokrytí povrchu monovrstvou. Data byla zpracována pomocí programu Quantachrome NovaWin verze 11.03.

3.8 Stanovení celkové, karboxylátové a fenolické kyselosti standardu HK

Zpětná titrace (celková kyselost)

Navážka 100 mg HK byla rozpuštěna v 100 cm^3 $0,01\text{M}$ NaOH a míchána po dobu 24 hodin na magnetické míchačce. Posléze byl vzorek titrován $0,05\text{M}$ HCl s přidávkem $0,1\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$. Titrace byla ukončena, když dosáhl finální objem kyseliny 60 cm^3 .

Karboxylátová titrace

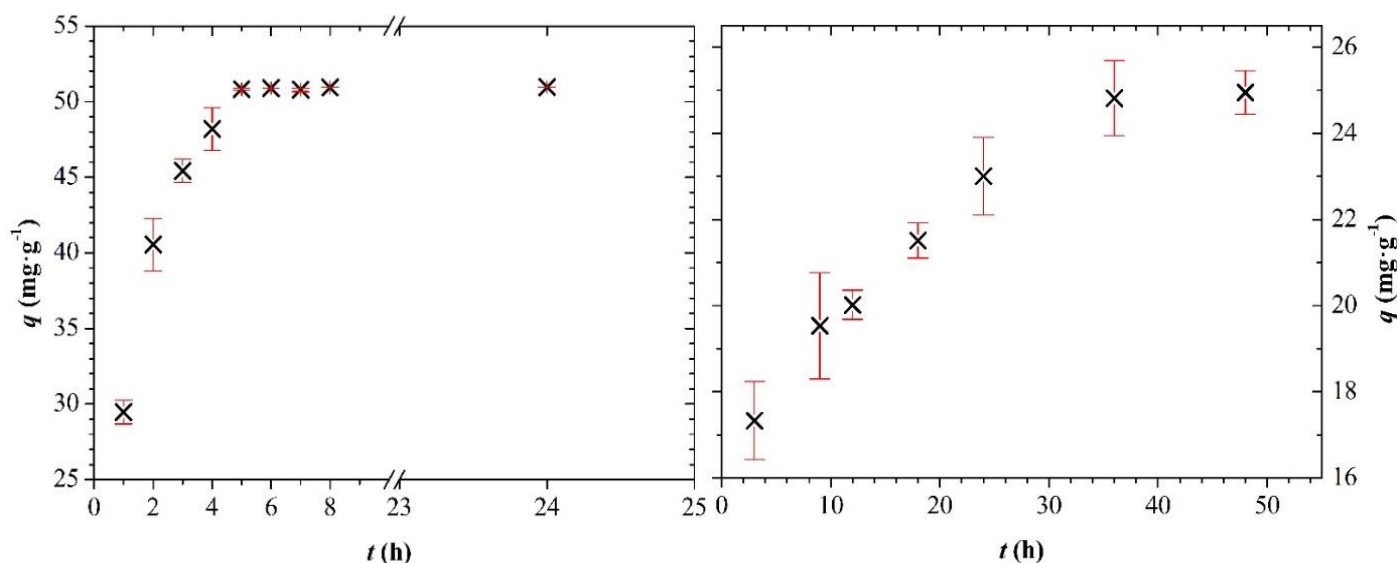
Navážka 50 mg HK byla kvantitativně převedena do 40 cm^3 roztoku octanu vápenatého o koncentraci $0,5\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ a 10 cm^3 destilované vody. Byl připraven také slepý vzorek, vytvořený smícháním 40 cm^3 octanu vápenatého a 60 cm^3 destilované vody. Slepý i zkoumaný vzorek byly míchány 24 h na magnetické míchačce a následující den přefiltrovány přes papírový filtrační papír do 100 cm^3 odměrné baňky a doplněny

destilovanou vodou po rysku. Vzorky byly titrovány 0,1M NaOH s přidavkem 1 ml·min⁻¹, titrace byla ukončena po konečném přidavku 10 ml titračního činidla.

4 VÝSLEDKY A DISKUZE

4.1 Sorpční kinetika

Sorpce methylenové modři probíhala velmi rychle, již po dvou hodinách bylo sorbováno tři čtvrtiny z maximálního množství sorbovaného barviva a povrch HK byl saturován za 5 hodin. Rhodamin 6G je výrazně pomalejší. K saturaci došlo až za 36 hodin, zároveň v porovnání s MM je množství sorbovaného barviva poloviční, což by mohlo být způsobeno větší objemností R6G, anebo menší afinitou k vazebným místům HK.



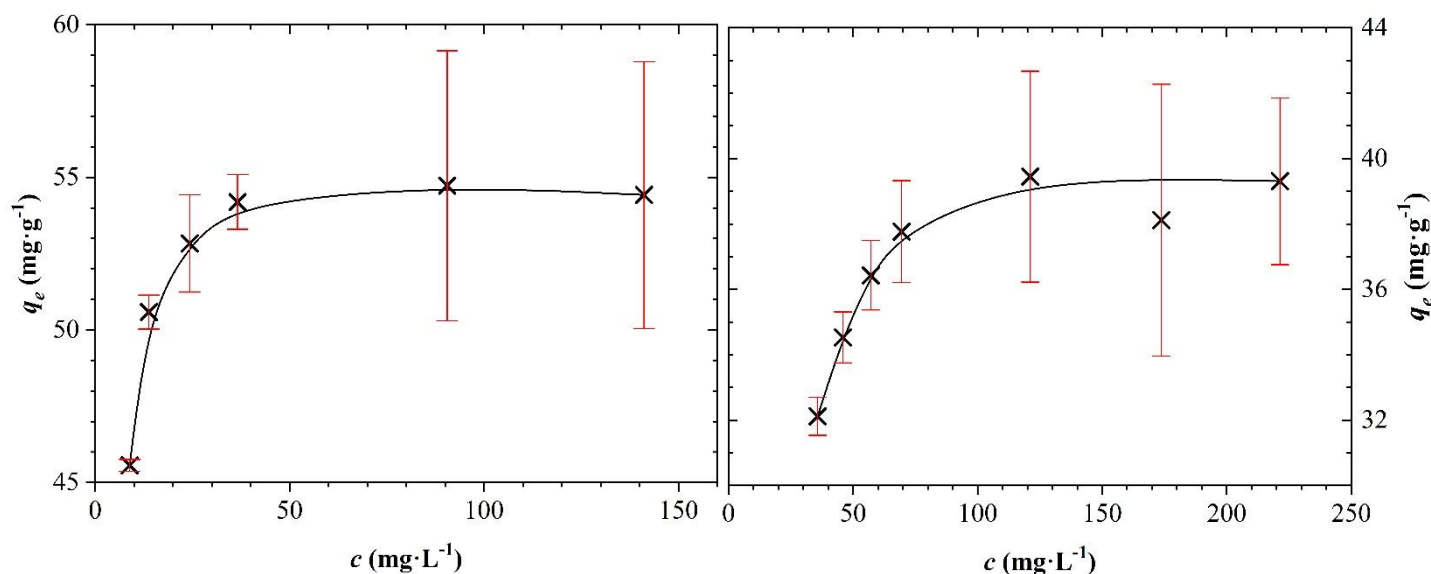
Obrázek 10: Závislost adsorbovaného množství barviva na čase, vlevo pro MM, vpravo pro R6G

Výstupem druhého sorpčního experimentu bylo sestavení Langmuirova izotermu (Obrázek 11) a stanovení maximální adsorpční kapacity q_{max} a Langmuirovy adsorpční konstanty K_L (Tabulka 5). Maximální množství adsorbované MM je 55,0 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ a R6G 40,4 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$. Velké množství adsorbční kapacit různých materiálů při sorpci MM jsou popsány v referenci [48].

Opět lze pozorovat, že methylenová modř se adsorbuje na povrch HK mnohem rychleji, a dále poměrně vysokou odchylku při dosažení saturace. Tyto odchylky mohou značit, že každý ze tří vzorků neměl stejný specifický povrch. Na druhé straně musíme brát v úvahu i hypotézu [50], že při vyšších koncentracích methylenové modři mohou v roztoku vznikat dimery tohoto barviva, které jsou sorbovány na povrchu HK. Tímto způsobem může být vysvětlen jistý koncentrační rozptyl adsorbovaného množství v oblasti vyšších počátečních koncentrací použitého barviva.

Tabulka 5: Stanovené hodnoty q_{\max} a K_L

	q_{\max} (mg/g)	K_L (L/mg)
Methylenová modř	55,06	0,0004
Rhodamin 6G	40,43	0,0042



Obrázek 11: Langmuirova izoterma pro MM vlevo a R6G vpravo

4.2 Elementární analýza, kyselost a specifický povrch

Obsah biogenních prvků standardu HK popisuje Tabulka 6 a je uveden v atomových procentech, jelikož hmotnostní procenta podhodnocují nízký podíl vodíku. Ukazuje se, že HK jsou převážně tvořené uhlíkem, vodíkem, kyslíkem a v menší míře dusíkem. Jak je patrné z výsledků uvedených v Tabulce 6, síra nebyla v analyzovaném vzorku standardu HK detekována v porovnání s výsledky, které přináší reference [49]. V této bakalářské práci byla použita GC kolona, která umožňuje stanovení obsahu síry při koncentraci $> 0,5$ hm. % a z tohoto důvodu nebyla v studovaném vzorku detekována. Vyšší atomový poměr H/C a O/C značí, že analyzovaná HK je v porovnání s ostatními HK uvedenými v Tabulce 6 více alifatická a vykazuje vyšší obsah kyslíkatých funkčních skupin, kam zpravidla řadíme karboxylové a $-OH$ fenolické skupiny. Tento dílčí výsledek je v dobré shodě s experimentálními daty získanými pomocí potenciometrické titrace, které dobře korespondují s vyšší mírou oxidace této HK.

Porovnáním s referencí [51], ve které autoři sledovali sorpce MM na vzorcích lignitu, lze pozorovat vliv poměrů H/C a O/C a specifického povrchu na sorpci. Obecně všechny vzorky v referenci měly mnohonásobně vyšší specifický povrch než HK studovaná v této práci, čemuž odpovídala i sorpční kapacita, která byla také mnohem vyšší. Z porovnávaných vzorků L1 a L2 vykazoval vyšší sorpci (o 30 %) vzorek L2 s vyšším poměrem O/C a H/C a větším specifickým povrchem (o 30 %). Aby mohl být porovnán studovaný vzorek HK se vzorky lignitu, bylo přepočítáno množství sorbované látky na 1 m^2 , kdy studovaná HK vykazovala mnohem větší sorpční kapacitu, a to $32,85 \text{ mg/m}^2$, L1 $1,22 \text{ mg/m}^2$ a L2 $1,42 \text{ mg/m}^2$. Lze

usoudit, že výrazné množství barviva bylo absorbováno skrze množství pórů do vnitřního objemu, zatímco u HK byla pravděpodobně preferována adsorpce.

Termogravimetricky stanovený obsah popele zaujímal 3,38 hm. %, mírná odlišnost od referenční HK je dána různorodostí leonarditu, kdy obsah nespalitelných složek závisí na konkrétní šarži. To stejné platí i v případě elementární analýzy, kde výsledek závisí jak na šarži, tak na způsobu izolace a purifikačních krocích. Vlhkost byla stanovena na 7,43 hm. % a je způsobena adsorbovanou vzdušnou vlhkostí prostřednictvím funkčních skupin obsahujících kyslík.

Tabulka 6: Elementární složení standardu HK (at. %), obsah popela a vlhkosti a atomové poměry

	C	H	N	O	S	H/C	O/C	N/C	popel (hm. %)	vlhkost (hm. %)
HK	42,41	35,07	0,37	22,15	0	0,83	0,52	0,01	3,38	7,43
HK [52]	48,08	33,22	0,79	17,69	0,21	0,69	0,37	0,02	2,58	7,20
L1 [51]	26,82	20,45	0,23	0,07	8,18	0,76	0,30	0,01	6,2	–
L2 [51]	22,30	19,51	0,15	0,00	8,06	0,88	0,36	0,01	2,2	–

^[52] Vzorek HK izolované z Leonarditu (standard IHSS) šarže 1S104H

^[51] Vzorky lignitu L1 (Loy Yang coal) a L2 (Yallourn coal) získané v Latrobe Valley v Austrálii.

Skupiny OH a COOH jsou převážně zodpovědné za adsorpci a znalost jejich obsahu umožňuje vytvořit si představu o jejich vlivu na tvorbu vazby mezi HK a zvoleným *xenobiotikem*. Ve stanovovaném vzorku HK je obsah obou funkčních skupin téměř totožný (kyselosti společně s měrným specifickým povrchem jsou vypsány v Tabulka 7) a můžeme tedy usoudit, že barvivo se adsorbuje přes obě skupiny téměř rovnocenně. Tato hypotéza byla rovněž podpořena výsledky získanými z FTIR spektrometrie. Dalším činitelem ovlivňující adsorpci je i měrný specifický povrch, kdy s rostoucím povrchem roste i počet aktivních míst, na kterých může probíhat adsorpce. V referenci [40] pozorovali sorpce MM na HK izolované dvěma způsoby extrakce, změřená kyselost a specifický měrný povrch je popsán v Tabulka 7. Sorpční kapacita byla stanovena na $\sim 46 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, která se tolik neliší od kapacity změřené v této bakalářské práci. Zato poměr kyselých skupin se výrazně liší, stejně tak i měrný specifický povrch. Z toho lze usoudit, že množství kyselých skupin má stejný vliv na sorpci jako měrný specifický povrch.

Tabulka 7: Kyselost standardu HK v $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ a měrný specifický povrch (MSP) v $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ a procentuální zaplnění povrchu

	Celková	Karboxylátová	Fenolická	MSP
HK	8,11	4,51	3,6	1,676
HK1 [40]	5,22	1,62	3,6	55,7
HK2 [40]	4,92	0,62	4,3	93,1

^[40] Vzorky izolované z rašeliny v Zhongdian z Provincie Yunann v Číně,

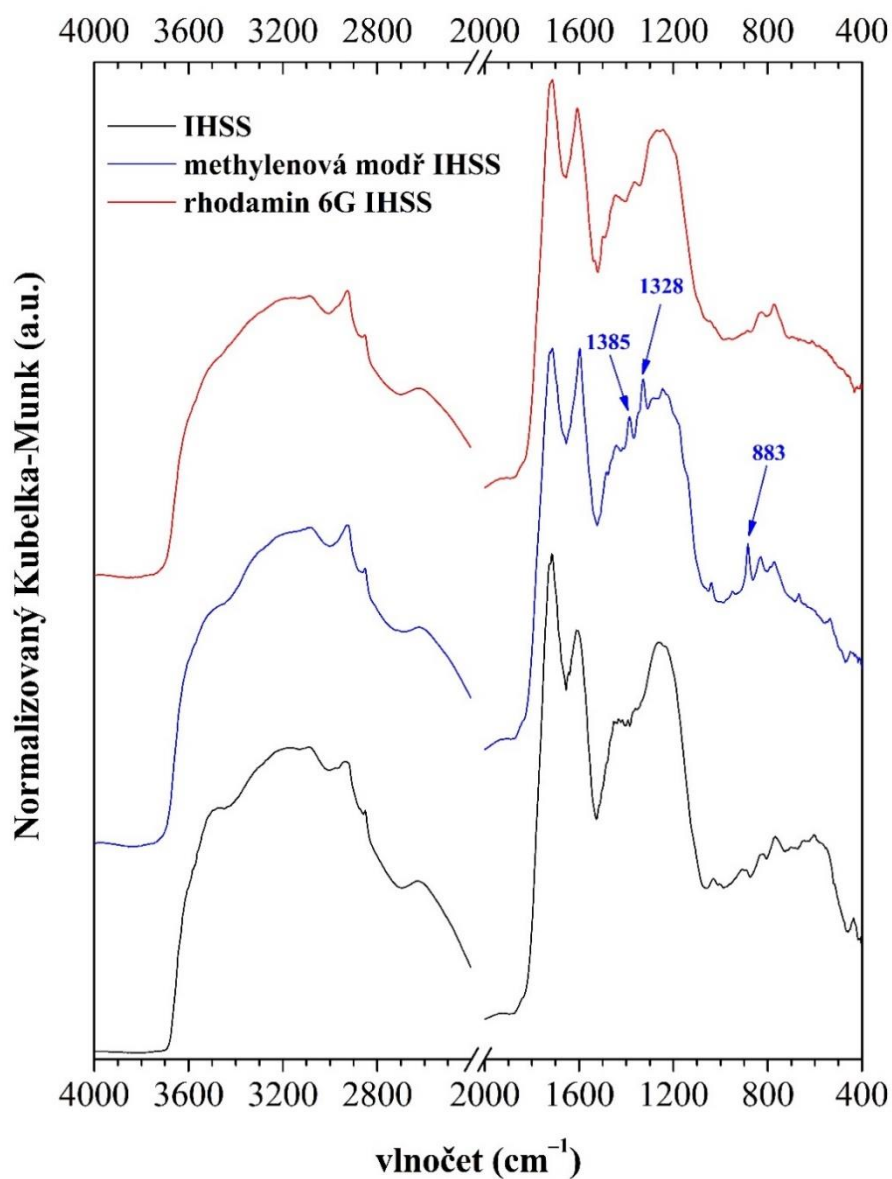
HK1 metodou DBE, HK2 metodou SPE

4.3 Strukturní analýza

Na Obrázek 12 jsou uvedena FTIR-DRIFTS spektra huminové kyseliny před a po adsorpci MM a R6G. Absorpční pásy byly popsány za pomoci odborné literatury [53; 54; 55; 56]. Široký absorpční pás v oblasti okolo $3600\text{--}3100 \text{ cm}^{-1}$ s maximem při $3170\text{--}3150 \text{ cm}^{-1}$ je přisuzován valenčním vibracím O–H a N–H v karboxylových kyselinách, fenolech,

alkoholech či v primárních a sekundárních amidech. Hydroxylové funkční skupiny velmi ochotně tvoří v HK vodíkové můstky a poskytují tak poměrně široký absorpční pás, který obvykle nepříznivě ovlivňuje identifikaci absorpčního pásu v oblasti $3100\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$, který je zpravidla připisován valenční symetrické vibraci C–H vazeb v aromátech. Za tímto účelem byla použita metoda difuzní reflektance, která umožňuje identifikaci tohoto absorpčního pásu v FTIR spektrech HL [57]. Dále byly lokalizovány méně intenzivní absorpční pásy při $\sim 2930\text{ cm}^{-1}$ a $\sim 2855\text{ cm}^{-1}$ náležící asymetrickým a symetrickým vibracím C–H vazeb v methylenových skupinách. V DRIFT spekter vzorků HK po adsorpci si nelze nepovšimnout zvýšení intenzity absorpčních pásů při 1450 cm^{-1} , které odpovídají specifické adsorpci methylových skupin. Tato hypotéza je rovněž podpořena absorpčním pásem lokalizovaným při $\sim 1385 \pm 10\text{ cm}^{-1}$, který odpovídá deformační symetrické vibraci C–H vazeb v --CH_3 skupinách a absorpčním pásem při $\sim 1328\text{ cm}^{-1}$, který je přisuzován deformačním vibracím C–N vazeb v heterocyklech MM. V infračervených spektrech vzorků HK byl lokalizován intenzivní a ostrý absorpční pás při $\sim 1720\text{ cm}^{-1}$, který je zpravidla připisován valenční vibraci C=O vazeb v karboxylových kyselinách. Z infračervených spekter byl vypočten absorpční koeficient I_{1720}/I_{2930} , který je dobrým ukazatelem zapojení karboxylových skupin při sorpci vybraných barviv ve struktuře HK. V případě MM-IHSS došlo ke snížení tohoto specifického koeficientu o 19 %. Naproti tomu poměr I_{1720}/I_{2930} vypočtený pro R6G-IHSS vykazoval menší snížení a to o 11,5 %. Z těchto výsledků vyplývá, že MM je silněji vázaná prostřednictvím těchto reaktivních funkčních skupin. Ve všech spektrech lze pozorovat široký absorpční pás v oblasti $2700\text{--}2400\text{ cm}^{-1}$, který je přisuzován valenční symetrické vibraci O–H \cdots O vazeb v karboxylových kyselinách vázaných vodíkovými můstky. Z naměřených DRIFT spekter je zřejmé, že po adsorpci barviva dochází ke ztrátě absorpčního pásu při 1410 cm^{-1} , který odpovídá valenční symetrické vibraci C–O vazeb v --OH fenolických skupinách. Na základě tohoto pozorování lze tvrdit, že použitá barviva jsou imobilizována pomocí těchto skupin. V IR spektrech studovaných vzorků byl lokalizován méně intenzivní absorpční pás v oblasti vlnočtů $3100\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$, který je zpravidla připisován valenční symetrické vibraci C–H vazeb v aromatických jednotkách HK. Menší signál v oblasti $3082\text{--}3091\text{ cm}^{-1}$ náleží symetrické valenční vibraci C–H skupiny v aromatických sloučeninách, Toto tvrzení je rovněž podpořeno i přítomností ostrého absorpčního pásu při $\sim 1600\text{ cm}^{-1}$, který odpovídá symetrické valenční vibraci ...--C=C--... vazeb v aromátech. Široký absorpční pás v rozmezí vlnočtů $900\text{--}670\text{ cm}^{-1}$ je charakteristický pro mimorovinnou deformační vibraci C–H v aromátech. Pás $860\text{--}810\text{ cm}^{-1}$ náleží 1,4-di-substituovaných aromatickým jednotkám, který je pozorovatelný v různé intenzitě ve všech třech spektrech. 1,3-di-substituované aromatické sloučeniny mají charakteristické absorpční pásy při $810\text{--}750\text{ cm}^{-1}$ a při $900\text{--}860\text{ cm}^{-1}$, kdy první zmíněný pás má částečný průnik s pásem odpovídající 1,2-di-substituovanými a monosubstituovanými aromatickými sloučeninami. Tyto absorpční pásy jsou v případě nativní HK spojovány se strukturními jednotkami ligninu, kam zpravidla řadíme 4-hydroxycinnamylalkoholu, koniferylalkoholu či sinapylalkoholu. V DRIFT spekter studovaných HK si nelze nepovšimnout intenzivního absorpčního pásu při $\sim 1265\text{ cm}^{-1}$ (IHSS) a dubletu absorpčních pásů při 1273 cm^{-1} a 1246 cm^{-1} . V případě MM-IHSS a R6G-IHSS je přítomnost dubletu indikátorem zapojení reaktivních funkčních skupin (--COOH a fenolické --OH) v sorpčních mechanismech. V infračervených spektrech všech vzorků HK

byl lokalizován méně intenzivní absorpční pás při $\sim 1040\text{ cm}^{-1}$, který odpovídá valenční symetrické vibraci C–O vazeb v primárních alkoholech anebo symetrické vibraci Si–O vazeb v silikátech. V případě vzorku R6G-IHSS se tento absorpční pás jevil jako méně výrazné raménko.



Obrázek 12: FTIR-DRIFTS spektra IHSS před a po adsorpci barviv

5 ZÁVĚR

Předložená bakalářská práce se zaměřuje na výzkum sorpčních vlastností HK a její chemicko-fyzikální charakterizaci. V rámci řešení bakalářské práce byly provedeny sorpční experimenty a jejich optimalizace dala za vznik adsorpční Langmuirově izotermě. K saturaci při sorpci MM došlo již za 5 hodin a sorpční kapacita byla vypočtena na $55 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, výsledek je zatížen větší odchylkou, která je způsobena dimerizací MM po dosažení saturace. Rhodamin 6G dosáhl saturace až za 36 hodin a sorpční kapacita byla zhruba poloviční.

Vzorky byly zkoumány i z hlediska jejich fyzikálně-chemických vlastností. Byl určen obsah uhlíku, vodíku, dusíku a síry ve standardu HK, obsah kyslíku byl dopočítán po zjištění obsahu nespalitelných zbytků a vlhkosti pomocí TGA analýzy. Zkoumaný standard HK vykazoval vyšší hodnoty poměrů O/C a H/C oproti hodnotám stanoveným společností IHSS, což poukazuje na více alifatický charakter a vyšší míru oxidace. Tento rozdíl je způsoben různorodostí leonarditu, kdy každá šarže může být odlišná. Vzorek HK byl porovnán s lignitem studovaným v referenci [51], obecně lignit disponoval vyšší sorpční kapacitou v porovnání se studovaným standardem HK, která je způsobena převážně větším specifickým povrchem. Standard HK, po přepočtení množství adsorbovaného barviva na 1 m^2 , adsorbuje mnohem větší množství barviva oproti lignitu, což může poukazovat na převážně adsorpční mechanismus sorpce v případě standardu HK.

Bylo analyzováno množství kyselých skupin ve standardu HK. Bylo zjištěno, že se fenolické i karboxylové kyselé skupiny podílí na sorpci téměř stejnou měrou. Vliv na sorpci je v případě měrného specifického povrchu i množství kyselých skupin stejně významný, tato hypotéza vzešla z porovnání naměřených hodnot s referencí [40].

Pomocí infračervené spektrometrie byla zjištěna pravděpodobná struktura HK před a po sorpci MM a R6G. Adsorpce barviv byla potvrzena výskytem absorpčních pásů charakteristických pro strukturní jednotky barviva (C–H vazby v $-\text{CH}_3$ skupinách a C–N vazeb v heterocyklech MM). Byly vypočteny absorpční koeficienty I_{1720}/I_{2930} a bylo usouzeno vyšší zapojení karboxylových skupin při vázání MM na HK než při vázání R6G. Zároveň bylo potvrzeno imobilizování barviva pomocí fenolických $-\text{OH}$ skupin.

Souhrnem lze konstatovat, že huminová kyselina extrahovaná z leonarditu může být dobrým sorbentem methylenové modři, bohužel rhodaminu 6G se osvědčil v menší míře.

6 REFERENCE

- [1] About Leonardite. Leonardite Products LLC [online]. Williston, 2019 [cit. 2019-03-06]. Dostupné z: <http://www.leonarditeproducts.com/Leonardite>
- [2] What is leonardite?. Energy Investment Company [online]. Kyjev, 2018 [cit. 2019-03-06]. Dostupné z: <http://leonardite-ua.com/en/леонардит>
- [3] ROUBÍČEK, Václav a Jaroslav BUCHTELE. Uhlí: Zdroje. Procesy. Užití. [1. vyd]. Ostrava: MONTANEX, 2002, 173 s. ISBN 80-7225-063-9.
- [4] HUBÁČEK, Josef. Chemie uhlí. 1. vyd. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1962.
- [5] HAENEL, Matthias. Recent progress in coal structure research. Fuel [online]. 1992, **71**(11), 1211-1223 [cit. 2018-11-13]. DOI: 10.1016/0016-2361(92)90046-Q. ISSN 00162361. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/001623619290046Q>
- [6] ROUBÍČEK, Václav a Jaroslav BUCHTELE. Chemie uhlí a jeho využití. 1. vyd. Ostrava: VŠB, 1996, 216 s. ISBN 80-7078-406-7.
- [7] PRINS, M, K PTASINSKI a F JANSSEN. From coal to biomass gasification: Comparison of thermodynamic efficiency. Energy [online]. 2007, **32**(7), 1248-1259 [cit. 2018-11-28]. DOI: 10.1016/j.energy.2006.07.017. ISSN 03605442. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360544206002106>
- [8] ANTOŠOVÁ, Barbora, Josef KOZLER, Jaromír NOVÁK, Jaroslav KUBÍČEK, Dorota HOROVÁ a Iva VONDROVÁ. Biologická aktivita huminových látek. ChemZi. Bratislava: Slovenská spoločnosť chemického inžinierstva, 2005, **1**(1), 256. ISSN 1336-7242.
- [9] SKOKANOVÁ, Marianna a Katarína DERCOVÁ. Humínové kyseliny. Pôvod a štruktúra. Chemické listy [online]. Praha, 2019, **2008**(4), 262-268 [cit. 2019-01-29]. ISSN 1213-7103. Dostupné z: http://chemicke-listy.cz/docs/full/2008_04_262-268.pdf
- [10] PIVOKONNSKÝ, Martin, Lenka PIVOKONNSKÁ, Petra BUBÁKOVÁ a Václav JANDA. Úprava vody s obsahem huminových látek. Chemické listy [online]. Praha: Česká společnost chemická, 2010, **104**(11), 1015–1022 [cit. 2019-01-30]. ISSN 1213-7103. Dostupné z: http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2010_11_1015-1022.pdf
- [11] SUTTON, Rebecca a Garrison SPOSITO. Molecular Structure in Soil Humic Substances: The New View. Environmental Science & Technology [online]. Berkeley: University of California, 2005, **39**(23), 9009-9015 [cit. 2019-02-05]. DOI: 10.1021/es050778q. ISSN 1520-5851. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/es050778q>

- [12] VESELÁ, Lenka, Martin KUBAL, Josef KOZLER a Petra INNEMANOVÁ. Struktura a vlastnosti přírodních huminových látek typu oxihumolitu. *Chemické listy* [online]. Praha: Česká společnost chemická, 2005, **99**(10), 711–717 [cit. 2019-01-30]. ISSN 1213-7103. Dostupné z: http://chemicke-listy.cz/docs/full/2005_10_711-717.pdf
- [13] WEBER, Adam a Jerzy WEBER. Properties of humic substances. Jerzy Weber's Homepage [online]. Wrocław, 1997 [cit. 2019-02-06]. Dostupné z: <http://karnet.up.wroc.pl/~weber/kwasy2.htm>
- [14] STEINBÜCHEL, A a M HOFRICHTER. Biopolymers. Volume 1, Lignin, humic substances and coal. Weinheim: Wiley-VCH, 2001, 513 s. ISBN 3-527-30220-4.
- [15] SWIFT, Roger. MACROMOLECULAR PROPERTIES OF SOIL HUMIC SUBSTANCES: FACT, FICTION, AND OPINION. *Soil Science* [online]. 1999, **164**(11), 790-802 [cit. 2019-02-18]. DOI: 10.1097/00010694-199911000-00003. ISSN 0038-075X. Dostupné z: <https://insights.ovid.com/crossref?an=00010694-199911000-00003>
- [16] PICCOLO, Alessandro. The supramolecular structure of humic substances: A novel understanding of humus chemistry and implications in soil science. Elsevier [online]. Elsevier, 2002, **75**, 57-134 [cit. 2019-02-16]. *Advances in Agronomy*. DOI: 10.1016/S0065-2113(02)75003-7. ISBN 9780120007936. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0065211302750037>
- [17] PICCOLO, A., S. NARDI a G. CONCHERI. Micelle-like conformation of humic substances as revealed by size exclusion chromatography. *Chemosphere* [online]. 1996, **33**(4), 595-602 [cit. 2019-02-18]. DOI: 10.1016/0045-6535(96)00210-X. ISSN 00456535. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/004565359600210X>
- [18] HAYES, M., P. MACCARTHY, R. MALCOLM a R. SWIFT. Humic substances II: in search of structure. New York: J. Wiley, 1989. ISBN 978-0471922797.
- [19] ENEV, Vojtěch. Spektrometrické metody pro výzkum huminových látek [online]. Brno, 2015 [cit. 2019-02-25]. Dostupné z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/93250>. Dizertace. Vysoké učení technické v Brně, fakulta chemická, ústav fyzikální a spotřební chemie. Vedoucí práce Martina Klučáková.
- [20] SCHNITZER, Morris a Carlos MONREAL. Quo Vadis Soil Organic Matter Research? A Biological Link to the Chemistry of Humification [online]. Elsevier, 2011, , 143-217 [cit. 2019-02-21]. *Advances in Agronomy*. DOI: 10.1016/B978-0-12-386473-4.00003-8. ISBN 9780123864734. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780123864734000038>
- [21] STEVENSON, F. Humus chemistry: genesis, composition, reactions. 2nd ed. New York: Wiley, 1994. ISBN 04-715-9474-1.

- [22] SIMPSON, André, William KINGERY, Michael HAYES et al. Molecular structures and associations of humic substances in the terrestrial environment. *Naturwissenschaften* [online]. 2002, **89**(2), 84-88 [cit. 2019-02-18]. DOI: 10.1007/s00114-001-0293-8. ISSN 0028-1042. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s00114-001-0293-8>
- [23] PICCOLO, Alessandro. Humic substances in terrestrial ecosystems [online]. 1st ed. New York: Elsevier, 1996 [cit. 2019-02-25]. ISBN 04-448-1516-3.
- [24] KALINA, Michal. Využití difúzních technik při studiu reaktivity biokoloidů [online]. Brno, 2015 [cit. 2019-02-25]. Dostupné z: https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace?zp_id=82318. Dizertace. Vysoké učení technické v Brně, fakulta chemická, ústav fyzikální a spotřební chemie. Vedoucí práce Martina Klučáková.
- [25] WEBER, Jerzy. Definition of soil organic matter. *Humintech* [online]. 2002 [cit. 2019-02-25]. Dostupné z: https://www.humintech.com/fileadmin/Humintech/assets/literature_Hints_pdf/DEFINITION_OF_SOIL_ORGANIC_MATTER.pdf
- [26] SKYBOVÁ, Mária. Humínové kyseliny - prínos pre environmentálny výskum. *Acta Montanistica Slovaca* [online]. Košice: Technical University of Kosice, 2006, **11**(2), 362-366 [cit. 2019-02-26]. ISSN 1335-1788. Dostupné z: <https://actamont.tuke.sk/pdf/2006/s2/25skybova.pdf>
- [27] VISTA, S., T. BINITA, S. SHOVA, K. DINESH a A. BH. A Handbook of Soil Science [online]. Lalitpur (Nepal): Khumaltar : Soil Science Division, 2015 [cit. 2019-02-26]. ISBN 2392-4942. Dostupné z: <http://nkcs.org.np/narc/dl/pages/view.php?ref=1621&k=>
- [28] PEÑA-MÉNDEZ, Eladia, Josef HAVEL a Jiří PATOČKA. Humic substance compounds of still unknown structure: applications in agriculture, industry, environment and biomedicine. *Journal of applied biomedicine* [online]. 2005, , 13–24 [cit. 2019-02-26]. ISSN 1214-0287.
- [29] KOPINKE, Frank-Dieter., Juergen. POERSCHMANN a Ulrich. STOTTMEISTER. Sorption of Organic Pollutants on Anthropogenic Humic Matter [online]. 2002, **29**(4), 941-950 [cit. 2019-02-26]. DOI: 10.1021/es00004a014. ISSN 0013-936X. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/es00004a014>
- [30] KLÖCKING, Renate, Björn HELBIG, Alexander STEINBÜCHEL a Martin HOFRICHTER. Humic Substances, Medical Aspects and Applications of. *Biopolymers Online* [online]. Weinheim, Germany, 2005 [cit. 2019-02-27]. DOI: 10.1002/3527600035.bpol1013. ISBN 3527600035. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/3527600035.bpol1013>
- [31] THOMPSON, A. a K. GOYNE. Introduction to the Sorption of Chemical Constituents in Soils. *Nature Education Knowledge* [online]. 2012, **4**(4), 7 [cit. 2019-02-28].

- Dostupné z: <https://www.nature.com/scitable/knowledge/library/introduction-to-the-sorption-of-chemical-constituents-94841002>
- [32] BARTOVSKÁ, L. a M. ŠIŠKOVÁ. Co je co v povrchové a koloidní chemii [online]. Verze 1.0. VŠCHT v Praze, 2005 [cit. 2019-02-28]. Dostupné z: http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_es-001/
- [33] ATKINS, P. a Julio DE PAULA. Atkins' Physical chemistry [online]. 8th ed. New York: Oxford University Press, 2006 [cit. 2019-02-28]. ISBN 978-019-8700-722.
- [34] TÓTH, József. Adsorption: theory, modeling, and analysis [online]. New York: Marcel Dekker, 2002 [cit. 2019-02-28]. ISBN 978-0824707477.
- [35] NOVÁK, J. Fyzikální chemie: bakalářský a magisterská kurz [online]. Praha: VŠCHT v Praze, 2016 [cit. 2019-03-01]. Dostupné z: <http://old.vscht.cz/fch/cz/pomucky/FCH4Mgr.pdf>
- [36] SHENG, Guo-Ping, Meng-Lin ZHANG a Han-Qing YU. Quantification of the interactions between a cationic dye and humic substances in aqueous solutions. Journal of Colloid and Interface Science [online]. 2009, **331**(1), 15-20 [cit. 2019-03-02]. DOI: 10.1016/j.jcis.2008.11.006. ISSN 00219797. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0021979708014574>
- [37] ZANINI, Graciela, Marcelo AVENA, Sarah FIOL a Florencio ARCE. Effects of pH and electrolyte concentration on the binding between a humic acid and an oxazine dye. Chemosphere [online]. 2006, **63**(3), 430-439 [cit. 2019-03-02]. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2005.08.053. ISSN 00456535. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0045653505011288>
- [38] XU, Duanping, Changjian GU a Xiao CHEN. Adsorption and Removal of Acid Red 3R from Aqueous Solution Using Flocculent Humic Acid Isolated from Lignite. Procedia Environmental Sciences [online]. 2013, **18**, 127-134 [cit. 2019-03-02]. DOI: 10.1016/j.proenv.2013.04.017. ISSN 18780296. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1878029613001497>
- [39] FERNANDES, A.N., C.A.P. ALMEIDA, C.T.B. MENEZES, N.A. DEBACHER a M.M.D. SIERRA. Removal of methylene blue from aqueous solution by peat. Journal of Hazardous Materials [online]. 2007, **144**(1-2), 412-419 [cit. 2019-03-02]. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2006.10.053. ISSN 03043894. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304389406012751>
- [40] NING, Ping, Hong-Bin WANG, Bo PAN, H.-J. BART a Min YANG. Isolation and Sorption Behavior of Humic Acid from Zhongdian Peat of Yunnan Province, China. Pedosphere [online]. 2009, **19**(5), 606-614 [cit. 2019-03-03]. DOI: 10.1016/S1002-0160(09)60155-7. ISSN 10020160. Dostupné z:

<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1002016009601557>

- [41] ZHANG, Xian, Panyue ZHANG, Zhen WU, Ling ZHANG, Guangming ZENG a Chunjiao ZHOU. Adsorption of methylene blue onto humic acid-coated Fe₃O₄ nanoparticles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* [online]. 2013, **435**, 85-90 [cit. 2019-03-03]. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2012.12.056. ISSN 09277757. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S092777571300006X>
- [42] JANOŠ, Pavel, Pavel ŠEDIVÝ, Milena RÝZNAROVÁ a Sylvie GRÖTSCHELOVÁ. Sorption of basic and acid dyes from aqueous solutions onto oxihumolite. *Chemosphere* [online]. 2005, **59**(6), 881-886 [cit. 2019-03-03]. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2004.11.018. ISSN 00456535. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0045653504010677>
- [43] SHENVI, Seema, Arun ISLOOR, Ahmad ISMAIL, Simon SHILTON a Amir AL AHMED. Humic Acid Based Biopolymeric Membrane for Effective Removal of Methylene Blue and Rhodamine B [online]. 2015, **54**(18), 4965-4975 [cit. 2019-03-03]. DOI: 10.1021/acs.iecr.5b00761. ISSN 0888-5885. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.iecr.5b00761>
- [44] SENESI, N., V. D'ORAZIO a T.M. MIANO. Adsorption mechanisms of s-triazine and bipyridylum herbicides on humic acids from hop field soils. *Geoderma* [online]. 1995, **66**(3-4), 273-283 [cit. 2019-03-03]. DOI: 10.1016/0016-7061(94)00083-M. ISSN 00167061. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/001670619400083M>
- [45] LANDGRAF, Maria, Sebastião DA SILVA a Maria DE O. REZENDE. Mechanism of metribuzin herbicide sorption by humic acid samples from peat and vermicompost. *Analytica Chimica Acta* [online]. 1998, **368**(1-2), 155-164 [cit. 2019-03-03]. DOI: 10.1016/S0003-2670(98)00049-X. ISSN 00032670. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S000326709800049X>
- [46] YANG, Chengjian, Qingru ZENG, Yang YANG, Ruiyang XIAO, Yunzhong WANG a Hui SHI. The synthesis of humic acids graft copolymer and its adsorption for organic pesticides. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* [online]. 2014, **20**(3), 1133-1139 [cit. 2019-03-03]. DOI: 10.1016/j.jiec.2013.07.001. ISSN 1226086X. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1226086X13002967>
- [47] IGLESIAS, A., R. LÓPEZ, D. GONDAR, J. ANTELO, S. FIOL a F. ARCE. Effect of pH and ionic strength on the binding of paraquat and MCPA by soil fulvic and humic acids. *Chemosphere* [online]. 2009, **76**(1), 107-113 [cit. 2019-03-03]. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2009.02.012. ISSN 00456535. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0045653509001787>
- [48] RAFATULLAH, Mohd., Othman SULAIMAN, Rokiah HASHIM a Anees AHMAD. Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review. *Journal of Hazardous*

- Materials. 2010, **177**(1-3), 70-80. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2009.12.047. ISSN 03043894. Dostupné také z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304389409020354>
- [49] LUO, Wen-Jun, Qiang GAO, Xiao-Liang WU a Cheng-Gang ZHOU. Removal of Cationic Dye (Methylene Blue) from Aqueous Solution by Humic Acid-Modified Expanded Perlite: Experiment and Theory. Separation Science and Technology [online]. 2014, **49**(15), 2400-2411 [cit. 2019-04-17]. DOI: 10.1080/01496395.2014.920395. ISSN 0149-6395. Dostupné z: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/01496395.2014.920395>
- [50] YAZDANI, O., M. IRANDOUST, Jahan GHASEMI a Sh. HOOSHMAND. Thermodynamic study of the dimerization equilibrium of methylene blue, methylene green and thiazole orange at various surfactant concentrations and different ionic strengths and in mixed solvents by spectral titration and chemometric analysis. Dyes and Pigments [online]. 2012, **92**(3), 1031-1041 [cit. 2019-04-16]. DOI: 10.1016/j.dyepig.2011.07.006. ISSN 01437208. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0143720811002051>
- [51] QI, Ying, Andrew F.A. HOADLEY, Alan L. CHAFFEE a Gil GARNIER. Characterisation of lignite as an industrial adsorbent. Fuel [online]. 2011, **90**(4), 1567-1574 [cit. 2019-04-17]. DOI: 10.1016/j.fuel.2011.01.015. ISSN 00162361. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016236111000172>
- [52] Elemental Compositions and Stable Isotopic Ratios of IHSS Samples. International Humic Substances Society [online]. 2018 [cit. 2019-04-03]. Dostupné z: <https://humic-substances.org/elemental-compositions-and-stable-isotopic-ratios-of-ihss-samples/>
- [53] CHANG, R. R., R. MYLOTTE, M. H. B. HAYES, R. MCLNERNEY a Y. M. TZOU. A comparison of the compositional differences between humic fractions isolated by the IHSS and exhaustive extraction procedures. Naturwissenschaften [online]. 2014, **101**(3), 197-209 [cit. 2018-12-16]. DOI: 10.1007/s00114-013-1140-4. ISSN 0028-1042. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s00114-013-1140-4>
- [54] COATES, John. Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach. MEYERS, Robert A., ed. Encyclopedia of Analytical Chemistry [online]. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2006 [cit. 2018-12-16]. DOI: 10.1002/9780470027318.a5606. ISBN 9780470027318. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/9780470027318.a5606>
- [55] NOVÁK, František, Martina ŠESTAUBEROVÁ a Richard HRABAL. Structural features of lignohumic acids. Journal of Molecular Structure [online]. 2015, **1093**, 179-185 [cit. 2018-12-16]. DOI: 10.1016/j.molstruc.2015.03.054. ISSN 00222860. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022286015002896>

- [56] RICCA, Giuliana, Linda FEDERICO, Carla ASTORI a Raffaele GALLO. Structural investigations of humic acid from leonardite by spectroscopic methods and thermal analysis. *Geoderma* [online]. 1993, **57**(3), 263-274 [cit. 2018-11-13]. DOI: 10.1016/0016-7061(93)90009-A. ISSN 00167061. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/001670619390009A>
- [57] DOSKOČIL, Leoš, Jana BURDÍKOVÁ-SZEWIECZKOVÁ, Vojtěch ENEV, Lukáš KALINA a Jaromír WASSERBAUER. Spectral characterization and comparison of humic acids isolated from some European lignites. *Fuel* [online]. 2018, **213**, 123-132 [cit. 2018-11-07]. DOI: 10.1016/j.fuel.2017.10.114. ISSN 00162361. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016236117313637>

7 SEZNAM SYMBOLŮ A ZKRATEK

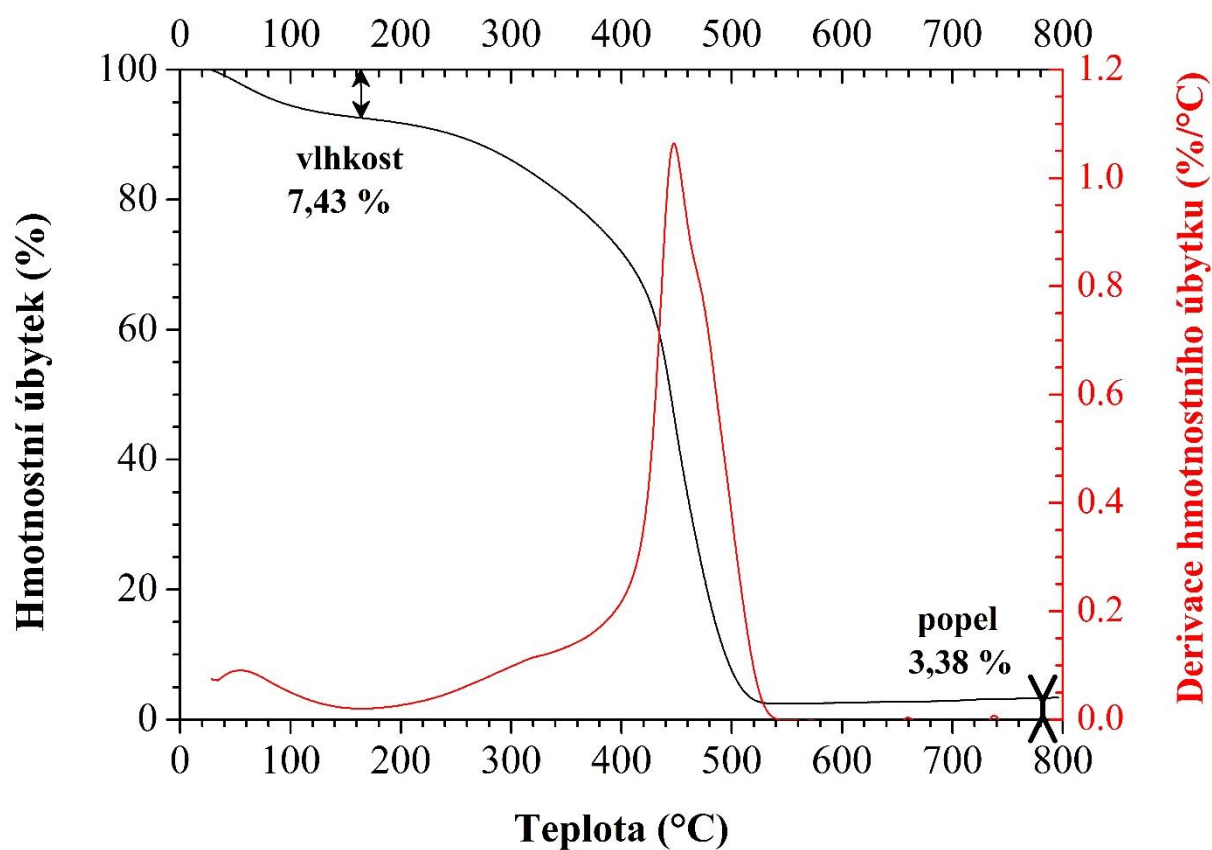
7.1 Seznam symbolů

Symbol	Význam	Jednotka
A	Absorbance	–
c	Hmotnostní koncentrace	mg/L
λ	Vlnová délka	nm
t	Čas	h, s
q	Adsorbované množství	mg/g

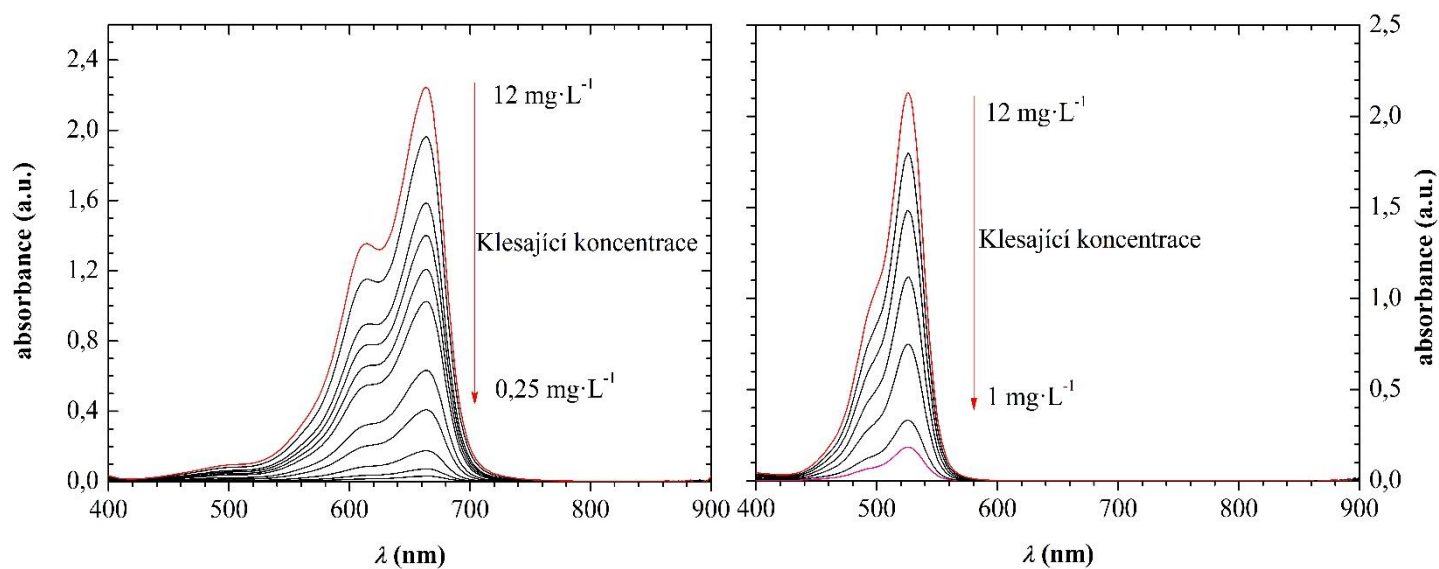
7.2 Seznam zkratk

MM	Methylenová modř
R6G	Rhodamin 6G
FTIR	Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací
SEM	Skenovací elektronový mikroskop
TGA	Termogravimetrická analýza
IHSS	International Humic Substance Society
HL	Huminové látky
HK	Huminové kyseliny
SEC	Size-exclusion chromatography
C-NMR	Carbon-nuclear magnetic resonance
MS	Mass spectrometry
PVC	Polyvinylchlorid
SPE	Sodium pyrophosphate extraction
DBE	Dilute phase extraction
MCPA	Kyselina 4-chloro-o-tolyloxyoctová
GC	Gas chromatography

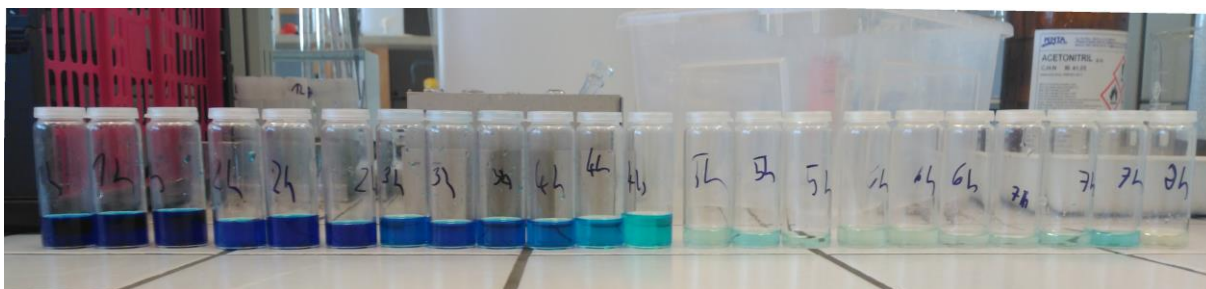
8 PŘÍLOHY



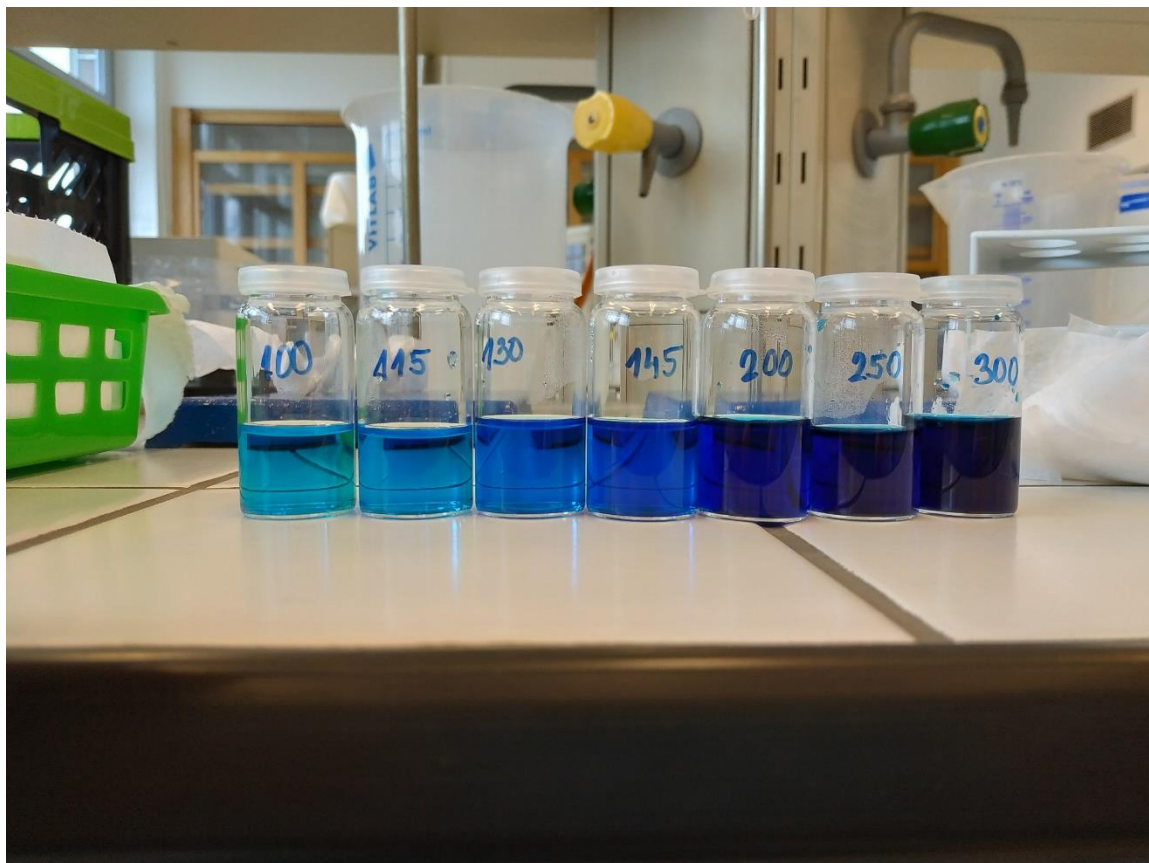
Obrázek 14: Termogravimetrická křivka standardu HK



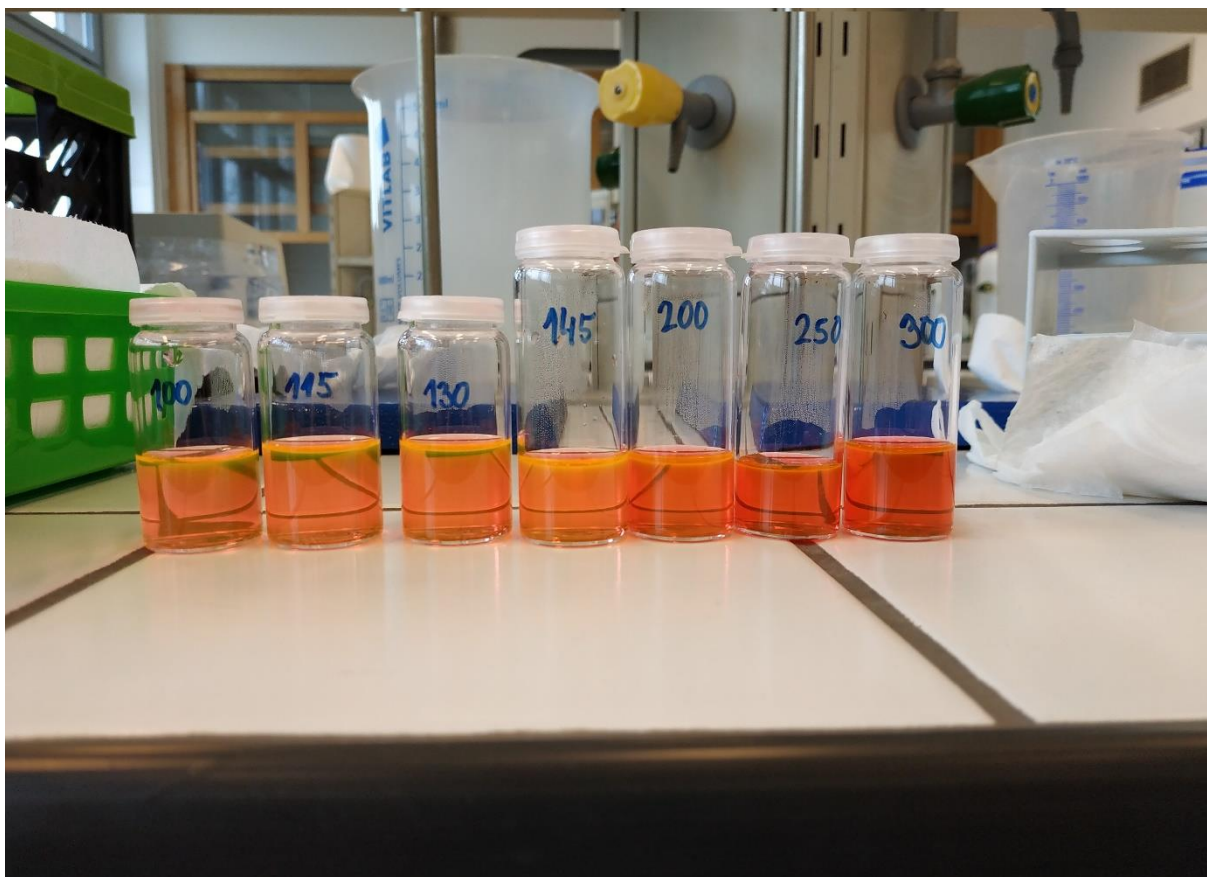
Obrázek 13: Absorpční spektra MM (vlevo) a R6G (vpravo)



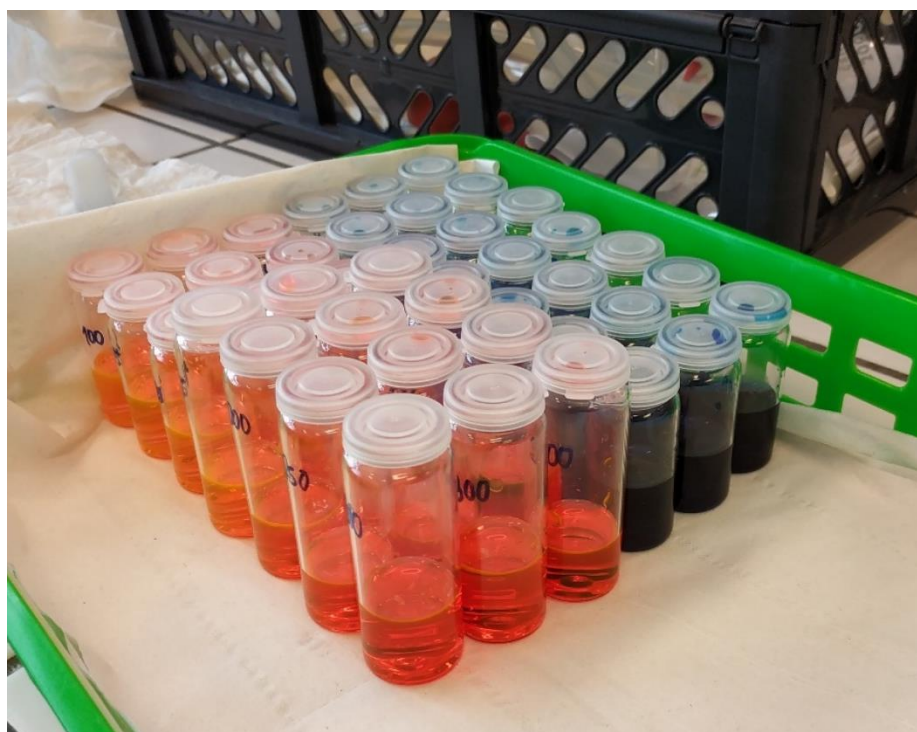
Obrázek 15: Rovnovážné koncentrace methylenové modři po sorpci za různou dobu sorpce



Obrázek 16: Rovnovážné koncentrace methylenové modři při různé koncentraci počátečního roztoku



Obrázek 17: Rovnovážné koncentrace rhodaminu 6G při různé koncentraci počátečního roztoku



Obrázek 18: Rovnovážné koncentrace barviv při různé počáteční koncentraci roztoku



Obrázek 19: Analýza specifického měrného povrchu standardu HK